



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA**

## **TESIS DOCTORAL**

"Evaluación de las variables que influyen en la aplicación de partículas sólidas de tamaño reducido a estructuras textiles laminares"

**Autor:**

Eva Bou Belda

**Dirigida por:**

Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Bonet Aracil

Dr. Pablo Monllor Pérez

**JUNIO, 2014**









*A mi familia  
por ser el pilar fundamental de mi vida.*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mis directores de tesis, la *Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Bonet* y al *Dr. Pablo Monllor*, por su incondicional apoyo, conocimientos, dedicación y horas de trabajo en su tiempo libre. Junto con mis compañeros, los doctores *Pablo Diaz*, *Ignacio Montava*, y *Jaime Gisbert*, son las personas a las que sinceramente no tengo palabras para agradecerles todo lo que han hecho y hacen por mí. Su confianza puesta en mí desde el principio y sus buenos consejos han sido los causantes de mis logros académicos y profesionales. Con todo mi aprecio y cariño, eternamente gracias, porque sin vosotros esto no hubiese sido posible.

Agradecer al *Dr. Jaime Pey* por su apoyo y sus ánimos por continuar, además de haber sido un gran maestro. A mi compañera y amiga *Lucía Capablanca* por el apoyo recibido a lo largo de estos años tanto en los buenos como en los malos momentos y a *Manolo Zamorano* por sus sugerencias, ayuda y compañía cada día de trabajo.

A todas y cada una de las personas que forman parte de mi vida, *mis amigos/as, tíos, primos, cuñados, cuñada y suegros*, por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos y por sus palabras de ánimo y apoyo que me motivaron al término de esta Tesis. Con especial gratitud a mi amiga *Raquel*, por estar siempre a mi lado.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi principal pilar de apoyo en las diferentes facetas de mi vida, mi familia. Sin su ayuda, paciencia y cariño habría sido imposible llevar a cabo este trabajo. A mis padres, *Vicent y Lore*, por su ejemplo de lucha y honestidad, por darnos todo lo que hemos necesitado, por su incondicional apoyo y ayuda, por estar a mi lado en cada momento y especialmente por enseñarme a luchar por lo que quiero... a mis mejores amigas, mis confidentes, mis hermanas *Sara y Neus* por ser ejemplo de valentía y superación y por llenar mi vida de alegrías y cariño cuando más lo necesito. Por último a mi mejor amigo, mi compañero en esta nueva e importante etapa que vamos a iniciar, a *David*, por ser como es, por estar a mi lado siempre, por la paciencia que ha tenido durante estos últimos meses, por entenderme y motivarme a seguir en los momentos de desesperación...por ellos y para ellos, porque sois lo mejor de mi vida.



## **EVALUACIÓN DE VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA APLICACIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS DE TAMAÑO REDUCIDO A ESTRUCTURAS TEXTILES LAMINARES**

Las fibras celulósicas se caracterizan por presentar entre otras propiedades buen comportamiento al uso generando confort. Sin embargo, durante el uso y el mantenimiento, también se puede apreciar capacidad de encogimiento, arrugado y poca recuperación a la arruga. Estas propiedades no son deseables y se consiguen paliar con la aplicación de agentes de entrecruzamiento. Hasta el momento, el producto más extendido es la dimetildihidroxi-etileno-urea (DMDHEU) cuyo principal inconveniente radica en la liberación de formaldehído, producto que ha creado discordia al ser considerado en algunos foros como un agente potencialmente cancerígeno.

Actualmente se estudia el desarrollo de productos que permitan obtener los mismos resultados pero que sean más respetuosos medioambientalmente y desde el punto de vista de la salud humana mediante compuestos libres de formaldehído. Los ácidos policarboxílicos están adquiriendo gran importancia en este ámbito, siendo objeto de estudio en diversos trabajos de investigación. Investigaciones recientes apuntan que estos productos permiten ser utilizados no sólo como agentes de entrecruzamiento sino como agentes de ligado de ciertas sustancias carentes de afinidad por las fibras celulósicas y que permiten transformar un textil convencional en un textil inteligente.

Para que se produzca la reacción de entrecruzamiento se precisa de altas temperaturas lo que provoca una pérdida de blancura del tejido de algodón. La presente tesis pretende determinar los ácidos que inducen un menor grado de amarilleamiento, además de conocer en qué condiciones deben aplicarse para que éste sea mínimo o incluso imperceptible. Una vez obtenido el ácido policarboxílico que mejor comportamiento presenta, se determina la formulación y los parámetros de aplicación óptimos, e incluso se comparan los resultados con el ya mencionado DMDHEU.

Con el desarrollo de esta tesis se pretende obtener un tejido de algodón de fácil cuidado o antiarrugas con agentes respetuosos medioambientalmente y para la salud

humana aportando a su vez nuevas propiedades al textil tales como protección ultravioleta (UV) o capacidad de generar iones negativos que mejoran la sensación del bienestar, etc.. Para ello se estudia la incorporación de partículas de diversos materiales de tamaños micro y nanométricos. Como sistema de anclaje de dichas partículas a las fibras de algodón se utilizan los ácidos policarboxílicos.

Técnicas como la Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el método azul de metileno permiten conocer el grado de reticulación de la celulosa, así como la cantidad de grupos carboxilos libres capaces de formar enlaces con partículas de diversos materiales a fin de funcionalizar el tejido además de modificar las propiedades del mismo.

La funcionalidad aportada al tejido se ha caracterizado mediante técnicas específicas para cada ensayo en función de las propiedades a evaluar. Así pues, el grado de protección frente a la radiación UV se ha estudiado evaluando la transmisión de la radiación a diferentes longitudes de onda. Para determinar la capacidad de incrementar la sensación de bienestar se ha desarrollado un método de evaluación mediante la generación de iones negativos medidos con un iómetro.

Los tejidos tratados con distintos agentes de ligado (resina acrílica y el agente de entrecruzamiento seleccionado) se han evaluado y los resultados ponen de manifiesto la importancia en la elección del agente de ligado dependiendo del principio a incorporar al tejido, ya que se puede bien bloquear la acción deseada o bien potenciarla. También se ha estudiado, el comportamiento del tejido tratado ante acciones propias durante el uso del producto final que puedan disminuir la vida útil del mismo.



## **EVALUATION OF THE VARIABLES INVOLVED IN THE PROCESS OF APPLICATION OF SOLID PARTICLES OF REDUCED SIZE TO TEXTILE STRUCTURES**

Cellulosic fibres are characterized by good properties among other properties to use generating comfort. However, during use and maintenance, it is also seen capacity shrinkage, wrinkling and little wrinkle recovery. These properties are not desirable and are achieved by applying crosslinkers to the fibre. So far, the most widely used product is the dimetildihidroxi-etilenurea (DMDHEU) whose main drawback is the release of formaldehyde, a product that has created discord to be considered in some quarters as a carcinogen. .

Currently some new products are under study. They are supposed to be environmentally friendly and from the point of view of human health they should be formaldehyde free. The polycarboxylic acids are gaining importance in this field being studied in various research papers. Recent investigations indicate that these products can be used not only as crosslinking agents but as bonding agents for certain substances with no affinity for the cellulosic fibres as well. Binders help to transform a conventional fabric into a smart textile one.

In order to obtain the crosslinking reaction, it is required high temperature which causes a loss of whiteness of cotton fabric. This thesis aims to determine the acids that minimise yellowing and to know what conditions should be applied to reduce that effect. Once the best polycarboxylic acid has been discovered, its application procedure has been designed and results have been compared with the aforementioned DMDHEU.

By developing this thesis, an easy care cotton fabric or non ironing cotton has been obtained. The main advantage is the development of the fabric with environmentally friendly products which can be considered good for health too. Moreover they can introduce new properties to the fabric such as UV or the ability to generate negative ions focused on improve the well being feeling. This incorporation of particles of various materials micro and nanometric scale are studied. The binding agent of said particles to the cotton fibres are the polycarboxylic acids.

Instrumental techniques such as Fourier Transformed Infrared spectra (FTIR) or the method of dyeing with methylene blue allow to know the crosslinking degree of the acid with cellulose. Moreover, these tests offer information about the number of free carboxyl groups which are suitable to react with different materials so that the fabric has been functionalised and given easy care effect as well.

The functionality provided by the particles to the fabric was characterized using specific techniques in order to test the properties to evaluate. Thus, the level of protection against UV has been conducted by measuring the transition at different wavelength. In order to determine the wellbeing sensation a new method has been developed in order to measure the negative ionization of the air by means of an ionometer.

Fabrics treated with different binders (acrylic resin, crosslinking agent) have been tested and results evidence the importance in the selection of the binder. It can block the effect from the active ingredient or increase it. Fabrics have also been studied against its maintenance effects which can decrease the effect.

## **EVALUACIÓ DE LES VARIABLES QUE INFLUIXEN EN L'APLICACIÓ DE PARTÍCULES SÒLIDES DE DIMENSIONS REDUÏDES A ESTRUCTURES LAMINARS TEXTILS.**

Les fibres cel·lulòsiques es caracteritzen per presentar entre altres propietats bones propietats a l'ús generant confort. No obstant això, durant l'ús i el manteniment, també es pot apreciar capacitat d'encolliment, arrugat i poca recuperació a l'arruga. Estes propietats no són desitjables i s'aconsegueixen pal·liar amb l'aplicació d'agents d'entrecreuament. Fins al moment, el producte més estès és la dimetildihidroxietilenurea (DMDHEU) el principal inconvenient de la qual radica en l'alliberament de formaldehid, producte que ha creat discòrdia al ser considerat en alguns fòrums com un agent potencialment cancerigen.

En l'actualitat s'està estudiant el desenvolupament de productes que permeten obtenir els mateixos resultats però amb compostos que siguin més respectuosos amb el medi ambient así com inofensius per al ésser viu. Els àcids policarboxílics han adquirit gran importància baix la citada perspectiva i són objecte de diversos estudis de investigació. Publicacions recients indiquen que aquests àcids es poden utilitzar no tan sols com a agents d'entrecreuament sino como productes de lligat de substàncies que no tenen afinitat per les fibres cel·lulòsiques i permet canviar un textil convencional a textil intel·ligent.

La reacció d'entrecreuament requereix d'altres temperatures provocant pèrdues en la blancura del teixit de cotó. Aquesta tesi doctoral es centra en determinar els àcids que indueixen un menor grau d'engrogiment, así com determinar les variables que permetran la seva aplicació amb la mínima modificació de les propietats inherents a les fibres, o en el seu cas minimitzar-lo. A partir de conèixer quin es l'àcid que deriva en efectes secundaris mínims, es compararan els resultats amb el ja anomenat DMDHEU.

La tesi persegueix obtenir un teixit de cotó de fàcil manteniment però amb agents respectuosos amb el medi ambient i els éssers vius. A la vegada que pot aportar propietats como la protecció davant la radiació ultraviolada (UV) o la capacitat de generar ions negatius que milloren la sensació del benestar. etc. Front aquesta

perspectiva, la tesi estudia la incorporació de partícules de tamany micro o nanomètric anclades a la fibra de cotó mitjançant els àcids policarboxílics.

Tècniques como l'Espectroscopía Infrarroja per Transformada de Fourier (FTIR) i el mètode de tinció amb blau de metilè permeten determinar el grau de reticulació de la cel·lulosa i la quantitat de grups carboxilos lliures amb capacitat de formar enllaços amb partícules de diversos materials per a funcionalitzar el teixit a mes a mes de modificar les seves propietats.

La funcionalitat aportada al teixit s'ha caracteritzat amb tècniques específiques per a cada test en funció de la propietat a evaluar. Així doncs el grau de protecció davant la radiació UV s'ha estudiat evaluant la transmissió de la radiació a diferents longituds d'ona. Per a determinar la sensació del benestar s'ha desenvolupat un mètode que permet evaluar la generació de ions negatius. Mesurats amb un iòmetre.

Els teixits tractats amb agents d'entrecruament (resina acrílica i agent de lligat) s'han evaluat i els resultats evidencien la importància en l'elecció de l'agent d'entrecruament en funció del principi a incorporar al teixit, doncs es poden establir certes reaccions que el poden bloquejar o potenciar. També s'ha estudiat el comportament del teixit durant el seu ús que pot disminuir la vida útil del teixit funcionalitzat.

## **ÍNDICE DE CONTENIDOS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>                                | <b>21</b> |
| <b>1. El algodón .....</b>                                 | <b>23</b> |
| 1.1. Morfología de la fibra .....                          | 26        |
| 1.2. Propiedades físicas.....                              | 29        |
| 1.3. Composición química y reactividad .....               | 30        |
| 1.4. Estructura cristalina.....                            | 32        |
| 1.5. Hinchamiento de las fibras celulósicas .....          | 32        |
| 1.6. Comportamiento al uso de las fibras celulósicas ..... | 34        |
| <b>2. Acabados de alta calidad.....</b>                    | <b>37</b> |
| 2.1. Reticulantes de la celulosa .....                     | 38        |
| 2.1.1. Autoreticulantes y reactantes. ....                 | 38        |
| 2.2. Reseña histórica .....                                | 39        |
| <b>3. Ácidos Policarboxílicos .....</b>                    | <b>43</b> |
| 3.1. Ácido cítrico.....                                    | 45        |
| 3.2. Acido 1,2,3,4-Butanetetracarboxílico .....            | 47        |
| 3.3. Acido Maleico.....                                    | 50        |
| 3.4. Ácido succínico .....                                 | 52        |
| <b>4. Funcionalización de los tejidos .....</b>            | <b>53</b> |
| 4.1. Textiles inteligentes.....                            | 53        |
| 4.2. Textiles técnicos.....                                | 54        |
| 4.2.1. Beneficios de los iones negativos.....              | 56        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.2. Protección a la radiación ultravioleta .....                    | 58        |
| 4.3. Textiles funcionales.....   | 62        |
| 4.4. Propiedades de micro y nano-partículas .....                      | 64        |
| 4.5. Silicatos.....  | 66        |
| 4.5.1. Arcillas .....  | 67        |
| 4.6. Nanopartículas de dióxido de titanio.....                         | 71        |
| <b>5. Doble funcionalidad de los ácidos policarboxílicos .....</b>     | <b>72</b> |
| 5.1. Propiedad antimicrobiana .....                                    | 72        |
| 5.2. Retardante a la llama.....  | 75        |
| 5.3. Repelencia al agua .....  | 76        |
| 5.4. Otros .....   | 76        |
| <b>II. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVOS.....</b>                       | <b>79</b> |
| 1. Motivación.....   | 81        |
| 2. Hipótesis de partida .....  | 83        |
| 3. Objetivos .....   | 84        |
| <b>III. EXPERIMENTAL.....</b>  | <b>87</b> |
| 1. Materiales .....  | 89        |
| 1.1. Agentes de entrecruzamiento .....                                 | 89        |
| 1.1.1. Ácidos Policarboxílicos .....                                   | 89        |
| 1.1.2. Agente de entrecruzamiento bajo contenido en formaldehído ..... | 93        |
| 1.2. Productos auxiliares.....   | 94        |
| 1.3. Tejidos.....  | 94        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 1.4.       | Micro y nano-partículas.....  | 95         |
| 1.4.1.     | Micro y nanopartículas de Silicatos.....  | 95         |
| <b>2.</b>  | <b>Métodos.....</b>   | <b>97</b>  |
| 2.1.       | Sistemas de aplicación.....   | 97         |
| 2.1.1.     | Aplicación por impregnación.....  | 97         |
| 2.1.2.     | Tratamientos posteriores.....   | 98         |
| 2.1.3.     | Composición del baño de aplicación y parámetros de proceso.....   | 100        |
| 2.2.       | Técnicas instrumentales y analíticas.....   | 103        |
| 2.2.1.     | Determinación del gramaje de los tejidos.....   | 103        |
| 2.2.2.     | Determinación del grado de blancura de los tejidos.....   | 104        |
| 2.2.3.     | Método azul de metileno.....  | 105        |
| 2.2.4.     | Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).....   | 109        |
| 2.2.5.     | Modificación de las propiedades del algodón.....  | 110        |
| 2.2.6.     | Microscopio electrónico de barrido.....   | 114        |
| 2.3.       | Ensayos de uso y mantenimiento. Vida útil.....  | 119        |
| 2.3.1.     | Ensayos de resistencia al lavado.....   | 119        |
| 2.3.2.     | Métodos para evaluar la funcionalización del tejido.....  | 121        |
| 2.4.       | Diagrama general métodos y técnicas instrumentales.....   | 127        |
| <b>IV.</b> | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>  | <b>129</b> |
| <b>1.</b>  | <b>Estudio del grado de entrecruzamiento de diversos agentes para fibras de algodón</b>   | <b>131</b> |
| 1.1.       | Influencia de la estructura química del ácido policarboxílico y procedimiento empleado sobre la pérdida de blancura del tejido..... | 132        |
| 1.1.1.     | Influencia del ácido policarboxílico.....   | 132        |

|   |            |
|---|------------|
| 1.1.2. Influencia de la temperatura de curado .....   | 134        |
| 1.1.3. Influencia del catalizador .....   | 137        |
| 1.1.4. Determinación de grupos carboxilos libres.....   | 142        |
| 1.1.5. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).....  | 145        |
| 1.1.6. Conclusiones parciales.....  | 149        |
| 1.2. Estudio del proceso y formulación óptima .....   | 151        |
| 1.2.1. Determinación grupos carboxilos libres.....  | 152        |
| 1.2.2. Influencia de la concentración de ácido utilizado. FTIR .....  | 155        |
| 1.2.3. Influencia del proceso de curado a 160°C.....  | 157        |
| 1.2.4. Influencia de la concentración de ácido utilizada en la modificación de<br>propiedades del tejido..... | 158        |
| 1.2.5. Conclusiones parciales.....  | 161        |
| 1.3. Influencia del gramaje del tejido .....  | 162        |
| 1.3.1. Determinación de grupos éster. Espectroscopía Infrarrojos (FTIR-ATR).....                              | 163        |
| 1.3.2. Modificación de propiedades .....  | 165        |
| 1.3.3. Conclusiones parciales.....  | 166        |
| 1.4. Comparación agentes de entrecruzamiento con y sin contenido de formaldehido .....                        | 167        |
| 1.4.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR).....  | 169        |
| 1.4.2. Determinación grupos carboxilo libres. Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR).....                       | 174        |
| 1.4.3. Determinación grupos carboxilo libres. Método azul de metileno. ....                                   | 181        |
| 1.4.4. Resistencia a la tracción.....   | 183        |
| 1.4.5. Conclusiones parciales.....  | 186        |
| <b>2. Funcionalización del tejido de algodón .....</b>  | <b>187</b> |



|   |            |
|---|------------|
| 2.1. Caracterización de las micro-nanopartículas .....                                | 188        |
| 2.1.1. Micropartículas TPB3 .....   | 189        |
| 2.1.2. Micropartículas TPB30 .....  | 192        |
| 2.1.3. Micropartículas MKSF .....   | 195        |
| 2.1.4. Micropartículas MK10 .....   | 198        |
| 2.1.5. Nanopartículas TiO <sub>2</sub> .....  | 200        |
| 2.1.6. Conclusiones parciales .....   | 203        |
| 2.2. Comparación sistemas de aplicación de nanopartículas .....                       | 204        |
| 2.2.1. Caracterización del tejido. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....     | 205        |
| 2.2.2. Determinación de la cantidad de titanio sobre el tejido mediante SEM-EDX ..... | 207        |
| 2.2.3. Conclusiones parciales .....   | 211        |
| 2.3. Influencia del tipo de ligante .....   | 212        |
| 2.3.1. Evaluación de la resistencia de las micro y nanopartículas al lavado .....     | 214        |
| 2.3.2. Microanálisis Rayos X (SEM-EDX) .....  | 221        |
| 2.3.3. Conclusiones parciales .....   | 227        |
| 2.4. Estudio de la funcionalización del tejido .....                                  | 228        |
| 2.4.1. Liberación de iones negativos del tejido .....                                 | 228        |
| 2.4.2. Determinación de la protección ultravioleta del tejido .....                   | 236        |
| 2.4.3. Conclusiones parciales .....   | 239        |
| <b>V. CONCLUSIONES .....</b>  | <b>241</b> |
| <b>VI. INVESTIGACIONES FUTURAS .....</b>  | <b>253</b> |
| <b>VII. BIBLIOGRAFÍA .....</b>  | <b>259</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>VIII. PUBLICACIONES Y CONGRESOS .....</b> | <b>287</b> |
| 1. Capítulos de libro .....                  | 289        |
| 2. Artículos Revistas .....                  | 289        |
| 3. Congresos .....                           | 291        |
| <b>IX. APÉNDICES .....</b>                   | <b>295</b> |
| 1. Listado figuras .....                     | 297        |
| 2. Listado tablas .....                      | 303        |

# **I. Introducción**



## 1. El algodón

El algodón es una fibra vegetal natural de gran importancia económica como materia prima para la fabricación de tejidos y prendas de vestir [1, 2].

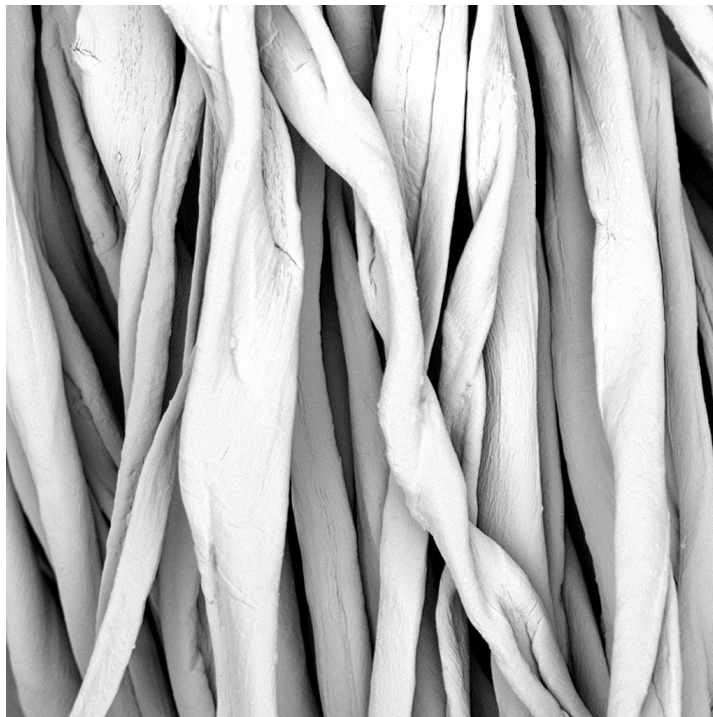
La generalización de su uso se debe sobre todo a la resistencia y la absorbencia que tanto lo caracterizan, propiedades que le permiten ser una de las fibras más confortables [3, 4]. La facilidad con que se lava y se tiñe también contribuyen a que el algodón se preste a la elaboración de géneros textiles muy variados.

Las fibras de algodón proceden de la semilla del algodonero (*Gossypium*) [5-7], del género de las malváceas; es un arbusto indígena de muchos países subtropicales que crece a una altura entre 120 y 180 cm. Se cultiva muy bien en climas húmedos y calurosos, principalmente en toda América, India, China, Rusia y Egipto. A Europa llegó hacia el año 1000, traído a España a través de África. El cultivo del algodón se inició en USA en los siglos XVII y XVIII, pero no adquirió importancia hasta que se inventó la máquina desmotadora en 1793. Hasta entonces la producción del algodón fue más baja que la de otras fibras naturales (lino, lana, seda) porque las fibras se tenían que separar manualmente de la semilla [6].

Los caracteres de la planta así como la calidad del algodón obtenido dependen más de las condiciones climatológicas del lugar donde se cultiva que de la especie de algodonero. Las cápsulas o fruto del algodonero están divididas en 3, 4 ó 5 lóbulos, cada uno de los cuales contiene de 5 a 10 semillas completamente cubiertas de una fibra blanca o ligeramente amarillenta.

La fibra del algodón es un pelo de semilla formado por el alargamiento de una sola célula epidérmica de la semilla del algodón. Esta célula continúa desarrollándose en sentido longitudinal, teniendo únicamente una fina piel o cutícula por el lado de la pared hasta que el pelo alcanza casi su máxima longitud. La etapa siguiente en el desarrollo es el engrosamiento de la pared, depositándose capas de celulosa en la cara interior de la cutícula. Cuando la cápsula se abre, las fibras se secan, se enrollan sobre sí mismas y forman tubos planos retorcidos, que se abren en la base y se afilan y cierran por las puntas. Esta es la forma final de la fibra de algodón. La zona que presenta una torsión

recibe en nombre de repliegue y las torsiones invierten su dirección a lo largo de la fibra, de manera que incluso una misma fibra puede hacerlo en el sentido de las agujas del reloj y al contrario, a trechos aproximadamente iguales [6]. En la figura 1 se muestra una microfotografía de fibras de algodón, en la que se pueden apreciar las falsas vueltas de torsión características de esta fibra.



**Figura 1. Microfotografía a 1500 aumentos de fibras de algodón.**

La sección transversal generalmente es arriñonada, aunque se puede apreciar secciones de formas diversas pudiendo ser lineal, elíptica, en forma de cacahuete o incluso en forma de U, correspondiente normalmente a las fibras inmaduras [7]. En la figura 2 se muestra la sección transversal de las fibras de algodón en las que se puede apreciar las características descritas.



**Figura 2. Microfotografía sección transversal fibra de algodón a 1000 aumentos**

Las semillas de algodón tienen, además de las fibras largas usadas en la hilatura de los hilos, una especie de pelusa formada por fibras cortas y ásperas, llamadas *linters*, que pueden ser coloreadas mientras que las fibras largas son completamente blancas. La distribución de ambos tipos de fibras en la semilla no es uniforme y es diferente para las variedades de algodón, pero sólo en raras ocasiones hay ausencia de *linters*; las células epidérmicas en la base de la semilla dan principalmente fibras largas mientras que las del extremo dan *linters* [5]. Naturalmente no todas las fibras son perfectas; debido a las condiciones climatológicas desfavorables o a las plagas o a enfermedades el crecimiento del pelo de semilla en el interior de la cápsula puede parar o hacerse más lento. Estas fibras se clasifican como inmaduras y debido a la falta de crecimiento tienen la forma de cintas con ausencia de los repliegues característicos. A causa de su pared tan fina, no tienen rigidez y tienden a formar nudos conocidos como “neps”, difíciles de eliminar y causa de defectos en la tintura [6].

Las fibras de cualquier muestra única de algodón no son uniformes ni en diámetro ni en longitud, pero pueden definirse valores medios para la longitud y finura de la fibra mediante procedimientos adecuados que sirven para clasificar los algodones según determinados fines. Los algodones finos son más retorcidos que los bastos.

## 1.1. Morfología de la fibra

La fibra de algodón se desarrolla en dos fases; algunas de las células epidérmicas de la semilla brotan y continúan creciendo longitudinalmente durante unos 25 días aproximadamente después de la floración; en esta etapa la fibra consta de la pared primaria recubierta por la cutícula. La segunda fase consiste en la deposición de la pared secundaria en el interior de la pared primaria; empieza varios días antes que el pelo alcanza su longitud final y continúa durante 35-50 días, siendo completa después de 40 días. El crecimiento cesa unos pocos días antes de la apertura de la cápsula. Los periodos citados dependen de la variedad de la planta y de las condiciones de crecimiento. Transversalmente, se distinguen cuatro partes en una fibra de algodón[8], la cutícula que corresponde a la capa más externa, la pared primaria, la pared secundaria y el lumen central.

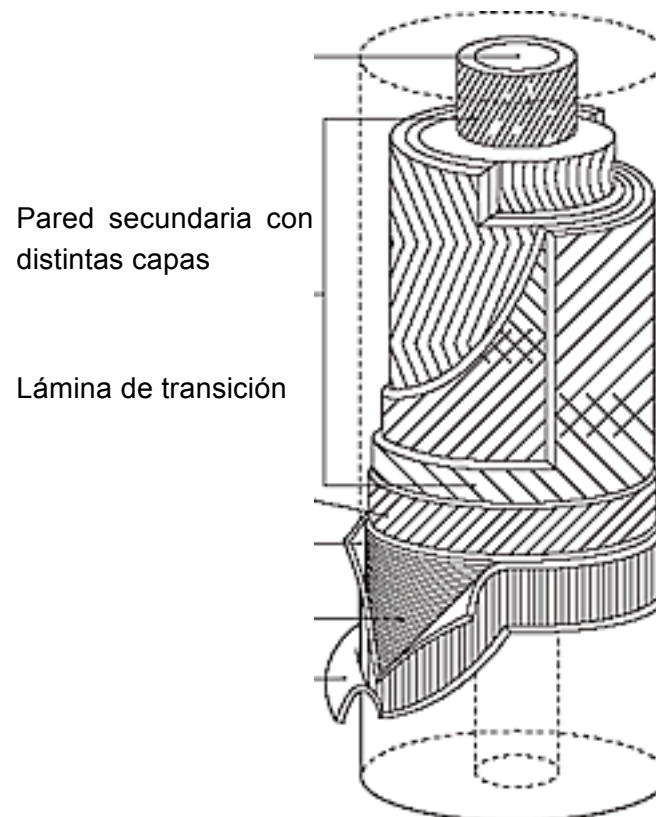
La cutícula es la parte más externa de la fibra y consiste en una lámina exterior muy delgada de material rígido. Está compuesta de ceras y materias pécticas. Aunque la cutícula se amolda a la pared primaria durante el crecimiento no es una parte integrante de ésta. En la primera fase del crecimiento del pelo cuando la fibra aumenta de longitud, la cutícula parece un recubrimiento aceitoso; durante la segunda fase, se endurece y parece un barniz. Una de sus funciones es proteger la fibra de las acción combinada de la oxidación atmosférica y el componente ultravioleta de la luz del sol.

En la primera fase de crecimiento, la fibra de algodón consiste de la pared primaria incluyendo el núcleo y el protoplasma que son esenciales para toda célula viva. Tiene un espesor de sólo 0,1-0,2  $\mu\text{m}$  en comparación al total de 20  $\mu\text{m}$ . Químicamente la pared primaria consiste principalmente de celulosa que se ha ido depositando desde el principio en forma de hilos finos o fibrillas; en la cara exterior de la pared tienen la dirección del eje de la fibra y en la interior son transversales; entre estas dos capas las fibrillas se disponen en forma helicoidal con un ángulo de 70° respecto al eje de la fibra. Esta disposición de las fibrillas dará una fibra con menos resistencia longitudinal que transversal, es decir, la fibra presenta una alta resistencia periférica que impide el hinchamiento lateral. Esta menor resistencia en dirección longitudinal puede ser la causa de la poca resistencia a la tracción de las fibras inmaduras. Además de celulosa. La pared primaria contiene materias péctidas y grasas [6, 7].



La pared secundaria se forma en la segunda fase de crecimiento y representa un 90% del peso total. Está compuesta de capas sucesivas de celulosa depositadas sobre la cara interior de la pared primaria sin aumentar el diámetro de la fibra. En las secciones transversales hinchadas se pueden conservar estas capas y tienen la forma de anillos concéntricos; cada anillo corresponde a un día de crecimiento y su forma, tamaño y origen demuestran que estos anillos dependen de las variaciones de la luz y temperatura durante el crecimiento; en realidad los anillos de crecimiento no se presentan si la planta crece en condiciones constantes de luz y temperatura. El crecimiento de la pared secundaria es importante porque imparte resistencia a la tracción de las fibras y alcanza el máximo sobre 35 días después de la floración. Un examen microscópico más detallado de la pared secundaria revela una red de fibrillas cuyo tamaño varía con el método de preparación de la muestra y que son observables con el microscopio óptico cuando la fibra está hinchada o desintegrada mecánicamente. Estas fibrillas están ordenadas en capas o láminas y se disponen en forma helicoidal alrededor del eje de la fibra. La primera capa de la pared, es decir la que se deposita sobre la pared primaria hace un ángulo de 20-30° con el eje y las capas sucesivas forman un ángulo entre 20-45° [6, 7, 9].

El lumen es un canal central que se va estrechando desde la base de la fibra hasta el extremo donde está cerrado. En la fibra madura antes que la cápsula se abra, puede ocupar como mucho una tercera parte del área de la sección transversal, reduciéndose a una veinteava parte más o menos en el secado posterior de la fibra donde aparece tan pequeño como un corte. El lumen contiene material protoplásmico, esencial para el crecimiento celular, pero cuando las fibras se secan queda un residuo que puede contener proteínas, sales minerales y cierta cantidad de materia colorante, responsable del color crema de la mayor parte del algodón crudo [6, 7].



**Figura 3. Estructura de la fibra de algodón [10]**

La sección transversal de las fibras de algodón maduro tiene forma de riñón o de judía. Longitudinalmente se presenta como una cinta aplastada en sus bordes y que posee pocas o muchas vueltas de torsión (repliegues). El algodón mercerizado se presenta con la forma de un cilindro aplastado, ya que el hinchamiento que se ha producido durante la mercerización conduce a la desaparición de una buena parte de las vueltas de torsión. La forma de la sección transversal del algodón mercerizado es principalmente circular [10].

## 1.2. Propiedades físicas

El título de las fibras de algodón oscila entre 1 y 4 dtex, situándose frecuentemente entre 2 y 3 dtex. La longitud varía entre 10 y 60 mm y sobre todo entre 25 y 30 mm, Su densidad es de 1,54 g/cm<sup>3</sup> [10].

El algodón es una fibra de resistencia media y más fuerte cuando está húmeda. A continuación se detallan datos sobre propiedades resistentes [10] :

|  |         |
|--|---------|
| Tenacidad (cN/tex)                               | 20-50   |
| (resistencia en húmedo/resistencia en seco) x100 | 100-120 |
| Elongación (%)                                   | 6-10    |
| (elongación húmedo/elongación seco) x100         | 100-110 |
| Modulo (cN/tex)                                  | 300-600 |

Tiene una elasticidad baja, la recuperación elástica del algodón después de alargado el 3% es sólo del 70% y del 31% tras un alargamiento del 10%.

El algodón es una fibra relativamente rígida, pero cuando está mojado es más plegable y suave, gracias a la acción plastificante del agua sobre la celulosa [10].

La resiliencia de esta fibra es baja, tanto en seco como en húmedo debido a que los enlaces de hidrógeno que mantienen las cadenas moleculares inmóviles entre sí son débiles y cuando las telas se doblan o arrugan, en especial en presencia de humedad, las cadenas se mueven libremente hasta nuevas posiciones; al retirar la presión no hay fuerzas entre las fibras que restauren a las cadenas en sus posiciones originales, de manera que estas prendas permanecen arrugadas y precisan de un planchado a elevada temperatura. Este tema se tratará con mayor especificación en el subapartado de *“Comportamiento al uso de las fibras celulósicas”*. [10]

El algodón se descompone antes de fundir, su temperatura de transición vítrea es 50°C (65%h.r.) y de -5°C en húmedo. Se decolora entre 120 y 150°C y se plancha entre 180 y 220°C. La degradación por acción térmica se presenta por encima de los 180°C, la autoignición a 400°C y la carbonización a 430°C. El calor específico es de 1,3 KJ/Kg.K) y la conductividad térmica de 0,3-0,5 J/m.s.k. Arde al contacto con la llama y continúa

haciéndolo rápidamente después de retirarla. Al arder despide el mismo olor que el papel, dejando un residuo gris-blanco. El LOI es del 19%. [10]

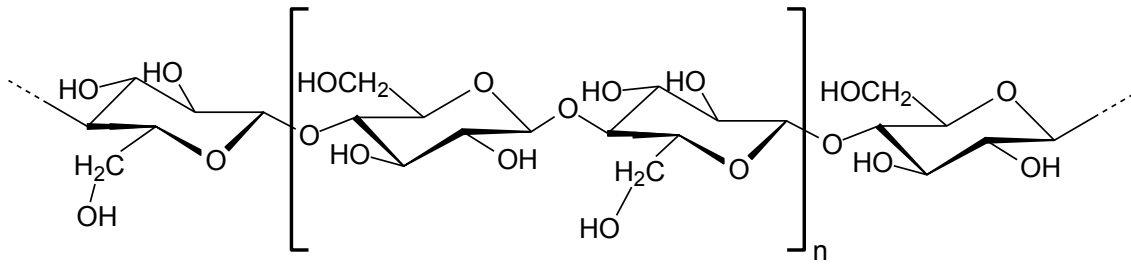
La tasa legal de humedad del algodón es del 7-9,5%. La absorción de humedad es del 14-18% para una humedad relativa del 95% y la retención de agua por imbibición del 42-53% [10]. La gran absorbencia de humedad, unida a su capacidad para desorber la humedad, hacen que el algodón sea una fibra muy confortable para el usuario. Este comportamiento hace que sea muy utilizada en aplicaciones que requieren una importante absorción de humedad, por ejemplo sábanas, toallas, albornoces,...

### 1.3. Composición química y reactividad

La cantidad de celulosa presente en el algodón varía mucho dependiendo de la procedencia de éste. El contenido de celulosa de la fibra cruda (algodón sometido a limpieza mecánica) varía de 88 a 96 %, pero puede subir hasta un 99% después del descudado y blanqueo.

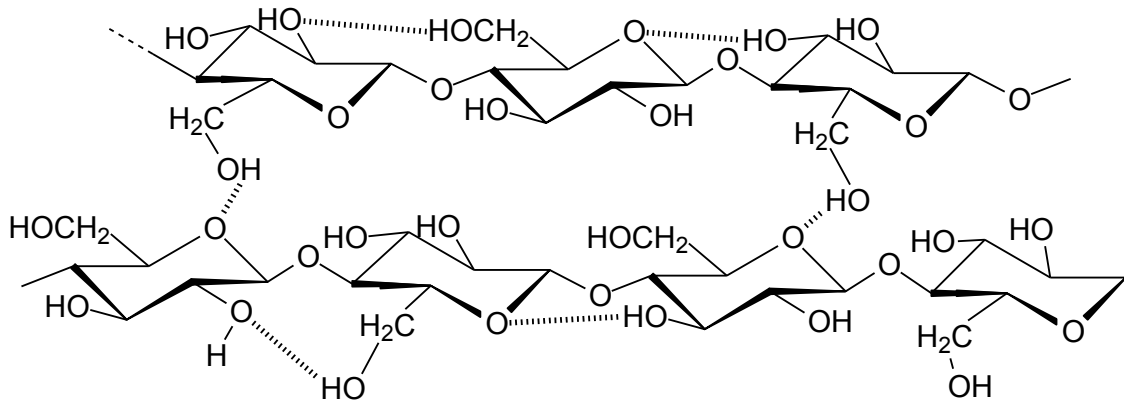
La celulosa es un polisacárido lineal de fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Está formada por el monómero  $\beta$ -D-glucosa, la unión entre restos de anhidroglucosa en la cadena polimérica de celulosa se debe a la formación de enlaces 1-4-glucosídicos, existiendo por tanto un giro de  $180^\circ$  entre restos consecutivos. Debido a este tipo de uniones cada unidad estructural presenta tres hidroxilos libres, uno primario y dos secundarios [6, 7, 9, 11-14].

Las macromoléculas de celulosa presentan un extremo reductor debido a la presencia de un -OH semiacetálico, capaz de transformarse en aldehído por tautomería. De los tres hidroxilos libres de cada resto de anhidroglucosa, el menos reactivo es siempre el del carbono tres y el de mayor reactividad el primario del carbono seis [3, 6, 7, 9, 11-14].



**Figura 4. Esquema de la celulosa**

Al estudiar la reactividad de la celulosa hay que tener presente la participación de algunos de los grupos hidroxilo en la formación de puentes hidrógeno intramoleculares. La presencia de estos puentes intramoleculares, limitan la movilidad de los restos de anhidroglucosa alrededor del enlace glucosídico, por lo que las macromoléculas de celulosa se comportan con una rigidez mayor de la esperada[6, 15].



**Figura 5. Puentes de hidrógeno intramoleculares en la celulosa.**

Otro aspecto a considerar al hacer referencia a la estructura química y propiedades de las fibras celulósicas, es el de la influencia del grado de polimerización de las macromoléculas en el comportamiento de las mismas.

## 1.4. Estructura cristalina

En el apartado anterior se ha comentado la importancia de los puentes de hidrógeno intracadena, se debe resaltar que la presencia de puentes de hidrógeno intercadena, formados por los hidroxilos libres de cadenas vecinas, conducen a la formación de agrupaciones macromoleculares con un orden elevado, dando lugar a retículos cristalinos. Entre estas zonas cristalinas, las cadenas van perdiendo su regularidad de agrupación, formándose las zonas amorfas desordenadas. Por supuesto la transición entre los estados amorfo y cristalino no es brusca, existiendo zonas de transición intermedias, conocidas como zonas mesomorfas.

La proporción entre materia amorfa y cristalina tiene una gran influencia en las propiedades de las fibras, siendo las zonas cristalinas las responsables de las propiedades mecánicas de las mismas y las amorfas las causantes del hinchamiento y reactividad, así como de la elasticidad.

No sólo es importante el orden respecto de las propiedades de las fibras, sino que hay que considerar también el grado de orientación de las macromoléculas con respecto al eje de la fibra, a mayor orientación mayor resistencia a la tracción y menor elasticidad. Se puede comprobar esta afirmación comparando el comportamiento del ramio, con zonas cristalinas paralelas al eje de la fibra, con el algodón cuyas regiones cristalinas se encuentran dispuestas en forma de hélice de gran paso.

Por último, recalcar la enorme importancia de las fuerzas de cohesión, debidas a la formación de enlaces secundarios entre cadenas de celulosa, en la estabilización de la estructura de la fibra. Estas fuerzas, puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, son las responsables de la formación de retículos cristalinos en las fibras celulósicas; debido a esto, la celulosa que por su estructura de polialcohol debería ser soluble en agua, es totalmente insoluble en ella.

## 1.5. Hinchamiento de las fibras celulósicas

El hinchamiento es un fenómeno de absorción común a todas las macromoléculas, por el cual un sólido absorbe un agente hinchante de forma que

aumenta sus dimensiones, disminuye su cohesión, pero no pierde aparentemente su homogeneidad. Para que se produzca el hinchamiento, el cuerpo absorbido debe ser capaz de romper los enlaces secundarios que mantienen unidas entre sí a las cadenas macromoleculares, formando sus propias uniones con el polímero.

El hinchamiento puede ser intercrystalino o intracrystalino, según el hinchante penetre solo en las zonas amorfas o bien se introduzca incluso en el interior de las zonas cristalinas. Los límites entre uno y otro tipo de hinchamiento no están perfectamente definidos, pues depende del tipo de fibra, temperatura, concentración de hinchante y tipo de interacción entre uno y otra.

Ambos tipos de hinchamiento pueden ser limitados o ilimitados, conduciendo los segundos a la disolución de las fibras. El hinchamiento intercrystalino ilimitado, que llevaría a la disolución (dispersión) micelar de la fibra, se presenta en raras ocasiones, a no ser que vaya acompañado de la degradación de la misma.

El hinchamiento intracrystalino limitado, conduce, cuando la concentración de hinchante es suficiente, a la formación de una estructura cristalina diferente a la de la celulosa original.

El hinchamiento intercrystalino es reversible, cuando se elimina el agente hinchante se recupera la estructura de la celulosa primitiva; en cambio el intracrystalino es irreversible, no recuperándose la estructura primitiva ni con la eliminación del hinchante. Los agentes de hinchamiento intracrystalino más conocidos de la celulosa son los álcalis, obteniéndose celulosa II (mercerizada) por tratamiento de la misma con hidróxido sódico al 14%, a temperatura ambiente y posterior neutralización y secado. La celulosa II obtenida, presenta una estructura cristalina diferente de la de la celulosa original (Ver figura de la página siguiente).

La absorción de agua por las fibras celulósicas es un ejemplo de hinchamiento intercrystalino. De las diversas fibras celulósicas, las reprocessadas absorben mayores cantidades de agua que las naturales; el incremento máximo de la sección transversal por absorción de agua es del 20-35% en las fibras naturales y del 55-70% en las regeneradas.

La eliminación del agua en el secado, supone la recuperación total de la estructura primitiva de la fibra, a no ser que haya sido fijada en un estado metaestable

(estirado en húmedo del rayón, con posterior secado bajo tensión). En posteriores mojados se produce la relajación de la estructura.

## 1.6. Comportamiento al uso de las fibras celulósicas

Junto con sus buenas propiedades al uso, debidas fundamentalmente a su elevada hidrofiliidad, las fibras celulósicas presentan algunos inconvenientes como son su elevado encogimiento y una mala recuperación al arrugado. Estos inconvenientes se acentúan al comparar el comportamiento de las fibras celulósicas con el de las fibras sintéticas, todas ellas de fácil cuidado (*“easy care”*).

Las causas primarias del encogimiento de las fibras celulósicas son su poca elasticidad y el cambio de dimensiones que sufren las fibras al humedecerlas (hinchamiento) [3, 7].

Durante los diferentes procesos de elaboración, la fibra, el hilo y el tejido, están sometidos a continuos esfuerzos de tracción que originan alteraciones en la longitud de los mismos. Estas tensiones internas latentes, influyen considerablemente en el grado de encogimiento del artículo textil.

En el humedecido o mojado, se produce el hinchamiento de la fibra, con el consiguiente aumento de diámetro y encogimiento longitudinal de la misma, lo que provoca la contracción de la superficie textil.

En cuanto a la formación de arrugas, se deben fundamentalmente al deslizamiento de las microfibrillas cristalinas al someter a la fibra a un esfuerzo de flexión lo suficientemente intenso. Los enlaces secundarios se oponen en principio al deslizamiento, pero una vez ha tenido lugar, vuelven a crearse en las nuevas posiciones estabilizando la arruga.

La formación de arrugas es mayor también en mojado, debido a que la entrada de agua rompe los enlaces puente de hidrógeno entre las cadenas de las zonas amorfas, facilitando el deslizamiento de las micelas cristalinas (figura 6). La tendencia a la formación de arrugas es mayor en fibras con alto grado de orientación con respecto al eje de la fibra [16].



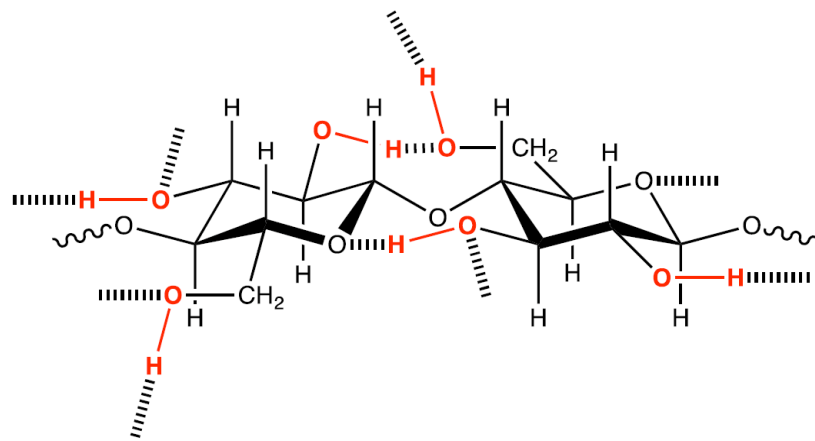


Figura 6. Puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa [2]

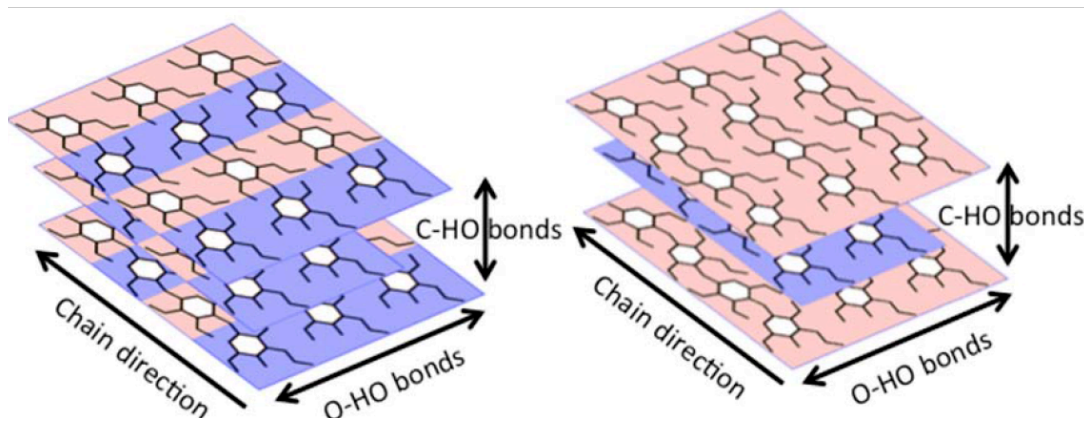


Figura 7. Movimiento de las cadenas celulósicas (a) debido a la formación de nuevos puentes de hidrógeno. [2]

La forma de eliminar en lo posible este deficiente comportamiento de las fibras celulósicas al encogimiento y arrugado, consiste en evitar el desplazamiento de las macromoléculas de celulosa entre ellas, con lo que se evitaría la causa fundamental de la inestabilidad dimensional y de la tendencia a la formación y estabilización de las arrugas.

Esta restricción de la movilidad de las cadenas se puede conseguir mediante la reticulación de la celulosa, modificación química que será la base de los aprestos comentados en este estudio.

La reticulación de la celulosa implica una disminución de la elasticidad de la fibra, lo que provoca cierta aspereza y una disminución de la resistencia a la abrasión, desgarró y rotura.

El caso de las fibras celulósicas reprocesadas es algo diferente; debido a su estructura morfológica característica, estas fibras, más amorfas que las naturales, poseen una absorción de agua mucho mayor que aquellas; la reticulación de estas fibras provocan una gran disminución de su capacidad de absorción y el consiguiente aumento de las resistencias en mojado. Las pérdidas de resistencia a la tracción y al desgarró de las fibras celulósicas reprocesadas reticuladas, es menor que en el caso del algodón.

## 2. Acabados de alta calidad

Como se ha comentado en apartados anteriores la principal desventaja del algodón es la tendencia al arrugado y encogimiento después del lavado. Es por ello que desde años se han realizado diversos estudios centrados en mejorar este comportamiento mediante tratamientos con productos químicos. Dada la gran variedad de denominaciones existentes, a continuación se resumen brevemente los distintos aprestos de interés comercial.[17, 18]

### **Apresto inarrugable e inencogible.**

- Apresto inarrugable: Confiere buena recuperación al arrugado en seco viene siempre acompañado de pérdidas de resistencia, por lo que se utilizan fundamentalmente en tejidos de mezcla de fibras celulósicas/sintéticas (algodón/poliéster) debido al aumento de resistencia que estas últimas aportan al tejido.
- Apresto inencogible: Confiere estabilidad dimensional a los tejidos. El encogimiento está íntimamente relacionado con la absorción de agua; al penetrar agua en un tejido tensionado, provoca la ruptura de puentes de hidrógeno entre cadenas celulósicas y origina por tanto la relajación del tejido y el consiguiente encogimiento. La reticulación disminuye el grado de absorción y con ello el encogimiento.

### **Apresto lavar y usar**

- Llamado más comúnmente "*wash and wear*", este apresto comunica al tejido la característica de no necesitar planchado ("*non iron*") o un planchado mínimo con posterioridad al lavado doméstico habitual. Esto implica que el tejido es capaz de expulsar fácilmente el agua (facilidad de secado), presenta buena recuperación al arrugado en mojado y por tanto tiene propiedades de fácil cuidado ("*easy care*").

### **Apresto permanent press.**

- Denominado también como "*durable press*" o planchado duradero. Éste es un proceso especial de apresto que confiere a los artículos confeccionados, además de características "*wash and wear*", una estabilidad total de la forma de la prenda.

Proporciona no solo estabilidad dimensional y recuperación al arrugado, sino que además proporciona estabilidad de las rayas, pliegues y costuras. Se incluye habitualmente entre los acabados, debido a que para su obtención se requiere además del tratamiento químico, un proceso mecánico de planchado o prensado.

Todos los aprestos indicados anteriormente, se consiguen por aplicación de un reticulante. El efecto conseguido en muchos casos se ve más influenciado por el proceso de aplicación que por el producto empleado.

## **2.1. Reticulantes de la celulosa**

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, las fibras celulósicas presentan unas propiedades ventajosas con referencia al uso del artículo y otras desventajosas, tales como el elevado encogimiento y la mala recuperación al arrugado[7, 9, 19].

Modificando la celulosa por medios químicos se consigue eliminar los inconvenientes mencionados sin disminuir sus ventajas. Esto es posible con el denominado acabado de alta calidad mediante el uso de productos químicos determinados (resinas) que se les denominan reticulantes [19].

Según su estructura se distinguen dos tipos de productos: los autoreticulantes (por policondensación constituyen una resina sintética) y los del tipo reactante (capaces de formar enlaces entre la resina y los grupos hidroxílicos de la celulosa)[20].

### **2.1.1. Autoreticulantes y reactantes.**

La modificación química de la celulosa durante este acabado se realiza por dos procesos distintos: el primero de ellos tiene lugar por policondensación de productos de bajo peso molecular y depósito de una resina sintética de alto peso molecular en la fibra, el segundo método consiste en la reticulación de la celulosa mediante productos químicos no policondensables. Mientras que en el primer caso no se forman enlaces, o sólo muy pocos, entre el policondensado y la celulosa, en la reticulación reaccionan los

grupos hidroxilo de la fibra con los reactivos reticulantes, formando enlaces primarios entre las cadenas de celulosa.

En realidad, ambas reacciones se producen a menudo simultáneamente. Según cual de ellas predomina, clasificamos los diferentes productos en autorreticulantes y reactantes, definiendo como productos autorreticulantes a aquellos productos capaces de dar resinas tridimensionales por reacciones de policondensación y los productos reactantes: como productos capaces de reaccionar con la celulosa, dando enlaces transversales covalentes entre cadenas vecinas.

Según su constitución química, podemos clasificar los diferentes productos empleados en dos clases:

- Reticulantes con grupos reactivos N-metilólicos: todos ellos poseen grupos  $=N-CH_2-OH$ , o bien estos mismos grupos bloqueados por reacción con un alcohol, dando grupos N-alcoximetílicos. Son los reactivos más utilizados, pudiendo dar reacciones consigo mismos o con la celulosa[13]
- Reticulantes con otros grupos reactivos: Se han introducido fundamentalmente debido a los problemas que presenta la presencia de formaldehído en los reticulantes anteriormente citados. Actualmente muchos de ellos están siendo objeto de estudio, no habiendo alcanzado consumos a nivel industrial [13]. Algunos de estos productos van a ser detallados a continuación.

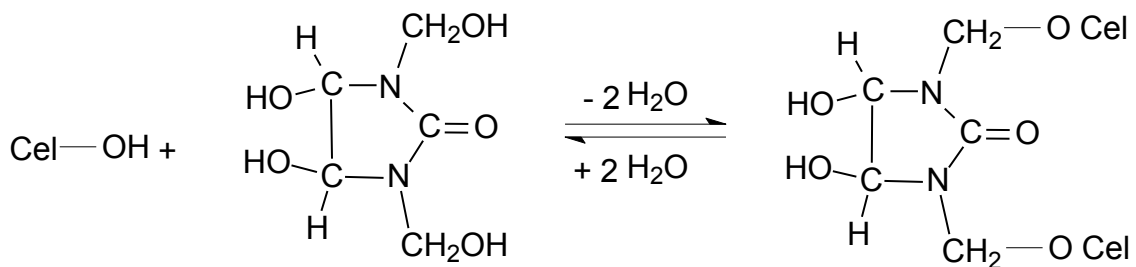
## 2.2. Reseña histórica

El primer documento en el que se describe el tratamiento por el cual se realizaba un acabado de fácil cuidado fue en 1926, donde a través de una patente publicada por Tootal Broadhurst Lee Co Ltd. [21], se describe un proceso para la producción de un tejido de algodón de fácil cuidado utilizando un precondensado de urea-formaldehído, donde la resina reticula entre las fibras (autoreticulantes).

Posteriormente se desarrollaron diversas resinas autorreticulantes, la mayoría de ellas basadas en compuestos N-metilol, básicamente urea-formaldehído y melanina-formaldehído [3, 22-24].

En 1947 compuestos dimetiloletilen urea, en particular N, N<sup>2</sup> dimetilol-4-5-dihidroxi etilen urea (DMDHEU), fue utilizado como el principal agente de entrecruzamiento, los cuales son capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa [25, 26].

DMDHEU es el producto final de la reacción entre urea, glixoral y formaldehido, los cuales reaccionan con la celulosa formando una red de entrecruzamiento (figura 8) [18, 27-31].



**Figura 8. Reacción de DMDHEU (A) con celulosa y el resultado de la celulosa entrecruzada. [27]**

El principal problema de los compuestos descritos anteriormente libera formaldehido durante el lavado y su uso. El formaldehido presenta múltiples efectos dañinos para el ser humano, tales como irritación de las membranas mucosas, ojos llorosos y rojez, tos, dolor de cabeza y dificultad al respirar. Además pueden aparecer diversos síntomas de alergia si este compuesto está en contacto en la piel, este es el caso de los tejidos tratados con productos los cuales contiene alto nivel de formaldehido [32-37]. Son numerosos los trabajos en los que se deja constancia del peligro de este compuesto, ya que además de todas los síntomas que puede provocar al estar en contacto o la inhalación, se ha demostrado que es cancerígeno[38, 39].

Debido a la liberación de formaldehido durante la producción o tratamiento de textiles con DMDHEU o incluso durante su almacenaje o posterior uso de la prenda tratada, desde 1960 ha habido un creciente número de trabajos de investigación cuyo objeto se centra en la obtención y desarrollo de agentes de entrecruzamiento libres o con bajo contenido en formaldehido [40, 41].

Los primeros agentes de entrecruzamiento libres de formaldehído fueron compuestos basados en aldehídos, también llamados libres de nitrógeno o “*nitrogen-free*” tales como glixoral y glutaraldehído [42, 43].

A parte del alto coste de este tipo de compuestos, diversos trabajos demostraron que la utilización de estos agentes “nitrogen-free” causaban una pérdida de resistencia del tejido de algodón en comparación con los tratamientos realizados con compuestos N metilol, además provocaban un amarilleamiento y/o decoloración del tejido[44, 45].

Otros compuestos utilizados para obtener un tejido de algodón de fácil cuidado libres de formaldehído han sido los acetales, tales como 2,5-dimethoxyfuran, 2,3-dihydroxy-1,1,4,4-tetrametroxybutano, 3-4-dihidroxi-2,5 dimetoxitetra-hidrofuran y gliceraldehído dimetilacetal. Sin embargo el tratamiento de algodón con estos compuestos también reduce la resistencia del mismo significativamente y por ello no han llegado a ser aplicados a nivel industrial[46, 47].

Son los productos obtenidos a partir de la reacción entre amidas y aldehídos, principalmente N, N'-dimetil-4,5-dihidroxi-etilén urea (DMeDHEU) los que han sido considerados como los agentes de entrecruzamiento sin formaldehído más efectivos, los cuales producen un aceptable efecto “*easy care*” (aunque muy inferior a el efecto conseguido con el tratamiento con DMDHEU) y que además presenta buena durabilidad después del lavado [47].

En la tabla 1 se resumen las ventajas e inconvenientes de cada uno de los agentes que se han ido aplicando al largo de los años[18, 48-50].

**Tabla 1.- Importantes características de los primeros agentes de entrecruzamiento[18, 48-50]**

| <b>Agente de entrecruzamiento</b>                      | <b>Ventajas</b>   | <b>Inconvenientes</b>   |
|--|---|---|
| Fenol/Formaldehido                                     | -Buen resultado anti-arruga   | -Olor desagradable<br>-Rigidez al tacto<br>-Baja resistencia al cloro<br>-Degradación del tejido tratado con ácidos<br>-Nivel alto de liberación de formaldehido                                      |
| Urea/formaldehido                                      | -Poco tiempo y temperatura de curado  | -Olor desagradable<br>-Baja durabilidad a los lavados<br>-Baja resistencia de hidrólisis<br>-Efecto negativo ante la tintura con colorantes directos y reactivos                                      |
| Melamina/formaldehido                                  | -Durabilidad a los lavados<br>-Efecto sinérgico con tratamientos retardantes de la llama mediante fosforo   | -Amarilleamiento del tejido<br>-Nivel alto de liberación de formaldehido<br>-Rigidez al tacto   |
| Tetrametilacetilenurea<br>DMEU<br>Dimetiloetilendiurea | -Buena resistencia al cloro<br>-Baja temperatura y tiempo de curado<br>-Buen resultado fácil cuidado<br>-Baja liberación de formaldehido<br>-Baja rigidez al tacto              | -Amarilleamiento del tejido<br>-Baja resistencia al cloro<br>-Baja resistencia a la hidrólisis<br>-Baja resistencia al lavado<br>-Efecto negativo ante la tintura con colorantes directos y reactivos |
| Triazones  | -Excelente resistencia al cloro con sales de metales<br>-Excelente resultado anti arruga  | -Olor a pescado   |
| DMDHEU<br>Dimetilolhidroxietilenurea                   | -Bajo contenido de formaldehido<br>-Posibilidad de post-curado<br>-Aceptable durabilidad al lavado<br>-Aceptable resistencia a la hidrólisis<br>-Aceptable resistencia al cloro | - Efecto negativo ante tintura con colorantes directos o reactivos  |



### 3. Ácidos Policarboxílicos

Como se ha comentado anteriormente los productos mas utilizados para conseguir este acabado fácil cuidado de los tejidos compuestos por fibras celulósicas son las resinas n-metilólicas, siendo en la actualidad el más habitual la dimetildihidroxietilenurea (DMDHEU) dentro del grupo de las ureas cíclicas ya que son las que liberan menos formaldehído.[51]

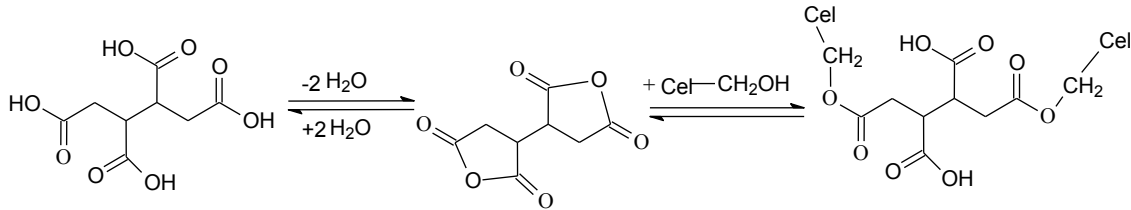
Es por ello que existe un gran esfuerzo por conseguir productos que consigan resultados parecidos, pero libres de formaldehído [52]. Actualmente los productos más estudiados y más prometedores son los ácidos policarboxílicos [53-60]. Entre ellos, ácido succínico, ácido cítrico, ácido maléico, ácido tartárico y Ácido 1,2,3,4, butano tetracarboxílico, los cuales son capaces de generar el entrecruzamiento con la celulosa con alta efectividad si se usa un catalizador adecuado [32, 61, 62]. Concretamente en 1988, Welch publicó un trabajo en el que demostraba el alto nivel de reacción de los ácidos tetracarboxílicos con la celulosa con el fin de obtener un tejido de algodón de fácil cuidado [54].

Los ácidos policarboxílicos presentan numerosos beneficios, los cuales se irán comentando a lo largo de este apartado, los más significativos son: alto nivel de reacción, alta calidad del efecto fácil cuidado resultante y buena durabilidad después de diversos ciclos de lavado [63-65].

La posibilidad de esterificación entre la fibra de celulosa y los ácidos policarboxílicos se ha documentado desde finales de los años 1960 [66]. El proceso de esterificación de la celulosa mediante ácidos policarboxílicos se lleva a cabo en dos pasos: formación de un anhídrido cíclico intermedio mediante la deshidratación de dos grupos carboxilos, y la reacción entre la celulosa y el anhídrido intermedio para formar un ester [59].

Ácidos policarboxílicos con tres o más grupos carboxilos son los agentes de entrecruzamiento para la celulosa más efectivos que existen. En la reacción mostrada en la figura 9 se observa inicialmente la formación de anhídrido cíclico y su reacción para formar un enlace covalente con la celulosa del algodón, seguido de la formación de un segundo anhídrido, el cual reacciona con otro grupo hidroxilo de la celulosa para

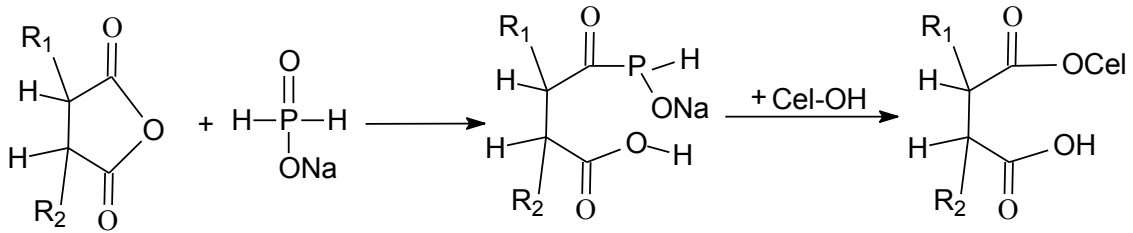
completar la reacción de esterificación [67-70]. En la figura 9 se muestra un ejemplo de la reacción entre el ácido 1,2,3,4 butanotetracarboxílico (BTCA) y la celulosa.



**Figura 9. Reacción de esterificación entre la celulosa y el ácido policarboxílico BTCA mediante la formación de anhídridos cíclicos intermedios.**

Diversos autores han estudiado la influencia del uso de un catalizador con el fin de acelerar la reacción de esterificación y de esta forma, poder reducir el tiempo y temperatura del proceso de curado, necesario para que se produzca la reacción. Son muchos los catalizadores estudiados y cada uno de ellos presenta ventajas e inconvenientes. El catalizador utilizado en la mayor parte de los trabajos de investigación publicados es el hipofosfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_2$ ), ya que ha mostrado ser el mejor catalizador para los ácidos policarboxílicos, especialmente en tratamiento con BTCA[2, 54, 58, 71-73].

La aplicación de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  en el acabado de fácil cuidado en tejidos de algodón, aumenta considerablemente la capacidad de desarrugado y la estabilidad dimensional del tejido después del lavado, consiguiendo estos resultados con un menor tiempo y temperatura de curado. Además de conseguir un incremento de resistencia a la tracción y no modificar el grado de blanco inicial del tejido, es decir, no amarillea el tejido después del tratamiento [61, 64, 74-79]. El mecanismo de acción del hipofosfito de sodio como catalizador en la reacción de esterificación del ácido policarboxílico y la celulosa se muestra en la figura 10.



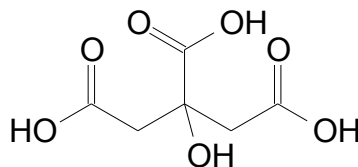
**Figura 10.** Reacción de esterificación del ácido policarboxílico y la celulosa en presencia del catalizador  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  [27, 70, 80]

Como consecuencia de una mayor restricción medioambiental y desde el punto de vista de la prevención de riesgos laborales, los esfuerzos por controlar el entrecruzamiento de estos ácidos se han visto intensificados con el fin de poder sustituir los productos convencionales con garantías de éxito en el proceso industrial [53, 78].

A continuación se detallan los ácidos policarboxílicos más estudiados en diversos trabajos.

### 3.1. Ácido cítrico

Ácido cítrico (AC), es un ácido orgánico tricarboxílico barato y ecológico, ya que este ácido está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en cítricos como el limón y la naranja [81, 82]. En la figura 11 se muestra la estructura química del ácido cítrico.



**Figura 11.** Estructura química del ácido cítrico

Este ácido es ampliamente utilizado en la industria agroalimentaria como agente de entrecruzamiento [83-85]. Se pueden encontrar diversos artículos que estudian este ácido como agente de entrecruzamiento, básicamente para la modificación de propiedades de artículos cuya composición es básicamente celulosa. Como ejemplo la utilización como producto auxiliar en la fabricación de films biodegradables[86-88].

En el campo textil existen diversos trabajos los cuales evalúan el ácido cítrico como agente de entrecruzamiento. Alonso Sagura, D., et al. utilizan este ácido junto con el quitosano con el fin de obtener tejidos de algodón antimicrobianos no tóxicos, ya que el quitosano proviene de la quitina que es un elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos, por lo que es biocompatible y biodegradable[89].

Centrándonos en el campo textil, este ácido policarboxílico también es aplicado en tejidos de lana, para obtener tejidos de lana antimicrobianos con la combinación con el quitosano [90]. En cuanto a la obtención tejidos de algodón con acabados anti arruga, son diversos los trabajos que estudian en ácido cítrico como agente de entrecruzamiento [53, 81-83, 85-88, 90-96]. Algunos de los trabajos se centran en este producto para conseguir la propiedad de fácil cuidado por ser un producto no agresivo para el medio ambiente, por ejemplo Ornhan et al. y Chung et al. combinan este ácido policarboxílico junto con quitosano para obtener un tejido antibacteriano con durabilidad al lavado[92, 94].

Como desventaja la aplicación de ácido cítrico sobre tejidos de algodón blancos, conlleva a un amarilleamiento visible del tejido debido a la degradación del ácido al tratar el tejido a altas temperaturas, esta etapa de curado es necesaria para que el ácido reaccione con los grupos hidroxilos de la celulosa. Esta degradación implica la obtención de ácidos carboxílicos insaturados (ácido cis-acomítico y ácido trans-acomítico) sobre el tejido, lo que explica la pérdida de blancura del mismo[93].

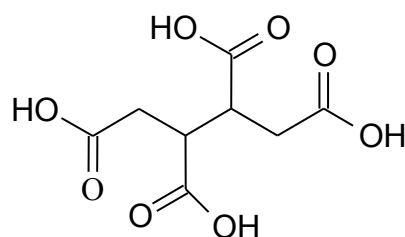
Ibrahim et al. estudiaron el uso del AC como agente de entrecruzamiento para tejidos de algodón con diversos aditivos, incluyendo trietanolamina hidrocloreto como un aditivo nitrogenado, polietilenglicol (PEG-600), varios catalizadores y suavizantes siliconados [30]. Pudieron observar que la utilización de PEG-600 como aditivo, mejoraba la resistencia a la tracción y el grado de blancura, por el contrario disminuía la capacidad de recuperación de la arruga. Con el mismo objetivo, los autores Yao et al. estudiaron la influencia del glicerol junto el AC, obteniendo un menor amarilleamiento del tejido [97].

Yang y Xu evaluaron la efectividad del tratamiento combinando el ácido maleico (AM) junto el ácido cítrico, comprobaron que la combinación de ambos mejora significativamente la capacidad de desarrugado del tejido de algodón al comparar con los resultados obtenidos al aplicar ambos ácidos por separado[96].

Parikh et al. [98] estudiaron la cristalinidad del algodón antes y después de ser blanqueada y tratado con ácido cítrico o DMDHEU mediante difracción X-Ray. Los resultados indicaron que el tejido blanqueado no presentaba ninguna modificación respecto a la cristalinidad propia del algodón, en cambio si que disminuye el grado de cristalinidad el tejido con DMDHEU o ácido cítrico. Al comparar los resultados al utilizar distintos agentes, el tejido tratado con DMDHEU presentaba menos grado de cristalinidad que el tejido tratado con ácido cítrico.

### 3.2. Acido 1,2,3,4-Butanetetracarboxílico

Entre los diversos ácidos policarboxílicos efectivos que se han estudiado, el ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico (BTCA) ha demostrado ser el mas eficiente agente de entrecruzamiento para tejidos de algodón, es por ello que es el ácido policarboxílico mas estudiado hasta el momento [61, 75]. En la figura 12 se muestra la estructura química del BTCA, el cual dispone de 4 grupos carboxilos, siendo un ácido tetracarboxílico.



**Figura 12.** Estructura química del ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico

La esterificación de la celulosa del algodón con el BTCA ha sido ampliamente estudiada, utilizándose como ejemplo en numerosos trabajos para explicar la reacción entre los grupos hidroxilo de la celulosa y los grupos carboxílicos de los ácidos policarboxílicos [71, 99-104].

Este ácido es ampliamente estudiado en otros campos de investigación, por ejemplo en el sector papero para aumentar la resistencia del papel en húmedo [105-107]. También es utilizado es estudiado en el sector de la madera para aumentar la resistencia de la madera empleada para la posterior fabricación de muebles [108, 109], en ambos casos se utiliza el BTCA como agente de entrecruzamiento con la celulosa.

Como se ha comentado anteriormente mediante esta reacción se forma un anhídrido cíclico intermedio, siendo éste el que reacciona con los grupos hidroxilos de la celulosa para completar el ester resultado del enlace [65, 67]. Además si la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador como es el  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  se incrementa significativamente el resultado del efecto fácil cuidado o *easy-care*, utilizando un tiempo y temperatura de curado menor, por lo que lo convierte en un proceso muchomás eficaz.

Diversos trabajos se centran en la comparación del BTCA con demás ácidos [110-113], obteniendo el grado de esterificación mediante FTIR [79, 114], evaluando modificación de propiedades [16, 115, 116], o simplemente comparando diversos tratamientos al utilizar BTCA a distintas concentraciones [71]. Por otro lado, se han publicado trabajos que intentan mejorar el comportamiento del BTCA con la combinación de otros agentes de entrecruzamiento [117] o con la adición de productos auxiliares [118]. A continuación se resumen algunos de los trabajos realizados con el BTCA para la obtención de un tejido de algodón de fácil cuidado.

Gillingham, Lewis y Voncina estudiaron la formación de anhídridos cíclicos mediante la técnica experimental FTIR, al tratar el tejido con BTCA con la presencia de diversos catalizadores como carbonato de sodio, hipofosfito sódico y ciamida. Mediante este trabajo, obtuvieron una relación entre el tipo de catalizador empleado y la temperatura necesaria para obtener la reacción de esterificación. Con ello destacaron la eficacia del hipofosfito sódico al comparar el resultado con los tratamientos utilizando los demás catalizadores [70]. Choi, Clark y Morris estudian la reacción de esterificación de la celulosa con BTCA en presencia de sales de ácidos policarboxílicos, con este trabajo demostraron la mejora de efecto fácil cuidado de los tejidos tratados y la presencia de los grupos ester, resultado de la esterificación, mediante los análisis FTIR [34].

El BTCA no solo se ha utilizado para tejidos de algodón 100%, por ejemplo los autores Lee y Kim publicaron un trabajo en el que utilizan el BTCA junto el hipofosfito sódico sobre un tejido de algodón y poliéster [119]. Sauperl et al. comparan la efectividad

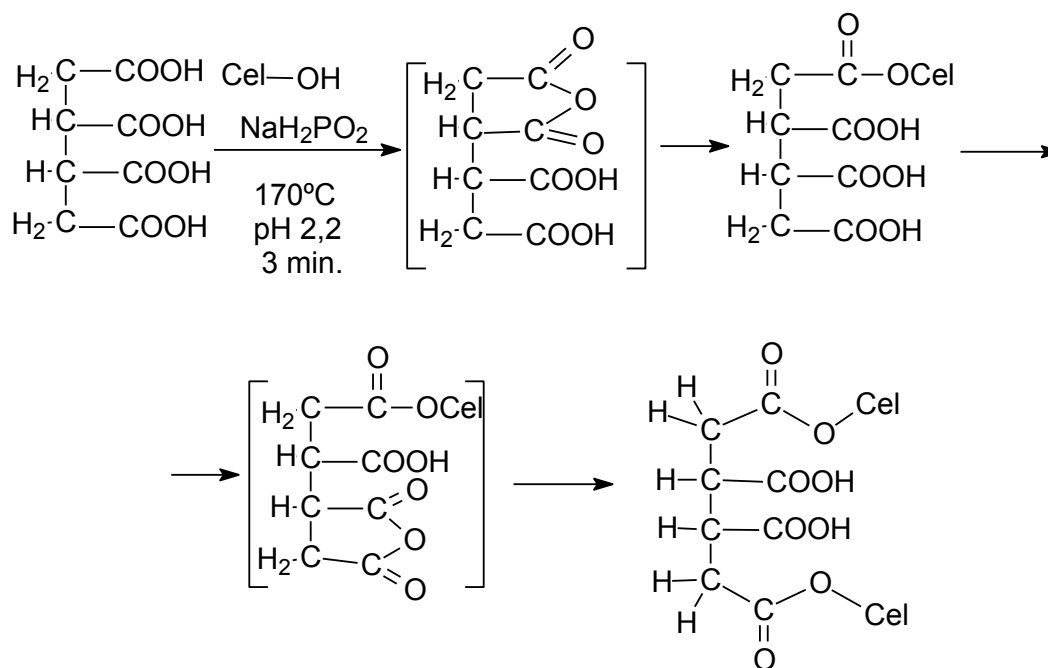
de la reacción y las modificaciones de las propiedades del tejido, utilizando un tejido de algodón 100% y un tejido de viscosa. En este trabajo se puede observar que a mayor concentración de BTCA el grado de esterificación entre la celulosa y el BTCA es mayor en el tejido de algodón, en cambio el comportamiento del tejido de viscosa es distinto, ya que a mayor concentración de ácido menor es el grado de esterificación. Esto es debido a que las cadenas poliméricas de la viscosa son mucho más cortas y es más fácil la penetración del BTCA [120].

Caschera et al. estudiaron la influencia del pretratamiento con plasma de un tejido de algodón que posteriormente fue tratado con BTCA y comprobaron que el plasma aumentaba considerablemente la humectabilidad del tejido y con ello, un aumento de BTCA depositado sobre el tejido [121]. Los autores Moshin et al. estudiaron la influencia del tratamiento del tejido de algodón en el resultado de la tintura con distintos colorantes, obteniendo buenos resultados en cada uno de ellos [122].

La modificación del grado de cristalinidad del tejido tratado con BTCA junto con el catalizador hipofosfito sódico, fue estudiado en diferentes trabajos [16, 123]. Coincidiendo los resultados de ambos trabajos en que el grado de cristalinidad disminuye al tratar el tejido de algodón con BTCA.

La influencia del pH en la reacción del BTCA con la celulosa también ha sido estudiada por diversos autores. Cuando el tejido de algodón es tratado con BTCA en ausencia de un catalizador, el pH del baño de aplicación aumenta de 1,5 a 5,5 y por lo tanto el número de enlaces éster formados en el tejido y la efectividad de la reacción de esterificación es menor. Por lo que se ha de tener en cuenta trabajar a pH bajos (1,53), ya que la cantidad de anhídridos cíclicos aumenta cuando el pH es menor [59, 124].

Como resumen de todos los resultados de trabajos realizados por diversos autores, en la figura 13 se definen las condiciones óptimas y en presencia de el catalizador necesarias para que se produzca la reacción de esterificación entre la celulosa y el ácido BTCA eficazmente.



**Figura 13. Reacción entre los grupos hidroxilos de la celulosa con el ácido BTCA en ciertas condiciones.[65]**

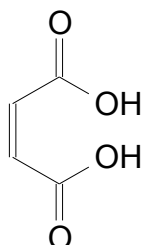
Actualmente son muchos los trabajos que utilizan los ácidos policarboxílicos, especialmente el BTCA, como sistema de anclaje de partículas o principios activos para funcionalizar el tejido de algodón. Voncina et al. utilizaron el BTCA como sistema de anclaje de ciclodextrinas con el fin de conseguir un tejido antibacteriano [125]. Esta misma propiedad quisieron obtener los autores Ali y Purwan pero con la utilización de aloe-vera como principio activo antibacteriano [126]. Este tema se tratará más ampliamente en apartados posteriores.

### 3.3. Acido Maleico

El ácido maleico, ácido cis-butenodioico o (Z)-ácido butenodioico, es un compuesto orgánico perteneciente al grupo de los ácidos dicarboxílicos. Se conoce con otros nombres como ácido malénico, el ácido maleinico y ácido toxilico. Su fórmula química es  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , en la figura 14 se representa la estructura química del mismo.



El ácido maleico se emplea en la fabricación de resinas sintéticas y orgánicas [127-129], actúa como conservante de aceites y grasas y sus sales se utilizan en la tinción de algodón [130, 131] y lana [132, 133].



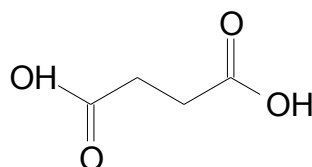
**Figura 14. Estructura química del ácido maleico**

En cuanto la aplicación del ácido maleico sobre tejido de algodón como agente de entrecruzamiento, los primeros autores que estudiaron este ácido policarboxílico fueron Chen, Yang y Qiu en 2005 [134], con este trabajo concluyeron que el ácido maleico era más efectivo en relación con el coste y los resultados obtenidos que el BTCA. Según los resultados obtenidos, el tejido tratado con ácido maleico obtuvo resultados similares a los que se obtienen al tratar el tejido con DMDHEU, con la ventaja añadida de que aportaba mayor resistencia a la tracción que este. Posteriormente Peng, Yang y Wang [135] sugirieron la combinación de este ácido policarboxílico junto con el hipofosfito sódico como catalizador, que aporta además de un proceso de curado con menor tiempo y temperatura un aumento de resistencia a la tracción del tejido tratado con estos dos productos.

Choi publicó un artículo en el que trataban el tejido de algodón con ácido maleico y ácido itacónico, ambos ácidos carboxílicos bifuncionales e insaturados. Además el tratamiento se realizó con la presencia de persulfato de potasio como un iniciador. Los resultados obtenidos mostraron un incremento sustancial en la resistencia al arrugado [33, 136]. Sin embargo, hasta el momento no se ha publicado ningún trabajo que demuestre la durabilidad de este efecto a diversos ciclos de lavado domésticos.

### 3.4. Ácido succínico

El ácido succínico, denominado mediante la nomenclatura (IUPAC: ácido butanodioico) es un ácido dicarboxílico con la fórmula ( $C_4H_6O_4$ ). Éste ácido policarboxílico tiene un mercado muy amplio dentro de las industrias de alimentos, productos farmacéuticos, plásticos biodegradables, surfactantes, detergentes y en ingredientes para estimular el crecimiento de animales y plantas [137]. También se está estudiando para la síntesis de polímeros biomédicos, por ejemplo para la fabricación de hilos de sutura [138-140].



**Figura 15.** Estructura química del ácido succínico

A comparación con los demás ácidos comentados, el ácido succínico es el ácido menos estudiado hasta el momento. Chen Chi Che et al. [141] utilizaron el ácido succínico como agente de entrecruzamiento en presencia de nanopartículas de  $TiO_2$  como catalizador bajo la irradiación de luz UV. Ellos encontraron que los grupos carboxilos del ácido succínico podía ser foto-reducido a un grupo aldehído, en disolución acuosa y en presencia de  $TiO_2$  puede incrementar la conductividad y mejorar la formación de radicales libres.

Los demás estudios se centran básicamente en la comparación del ácido succínico con otros ácidos policarboxílicos, no consiguiendo este ácido los mejores resultados [95, 115].

## 4. Funcionalización de los tejidos

Los tejidos en general, están en constante evolución, a parte de las tendencias de moda, actualmente se persigue obtener de ellos propiedades especiales que les hagan aptos para su aplicación en diferentes campos. Los textiles encuentran su aplicación en distintos sectores, agricultura, deporte, ingeniería civil, etc. La posibilidad de incrementar las propiedades por medio de la funcionalización permite ampliar su espectro de aplicación y así pues entrar en campos como la cosmética, farmacia, etc. Así pues permite destinar textiles tanto a la actividad humana cotidiana como a la aplicación industrial, desde la cirugía hasta los deportes de competición para mejorar los resultados, la vestimenta de astronautas, acondicionamiento de viviendas o simplemente desarrollados para aportar un mayor confort al usuario.

### 4.1. Textiles inteligentes

Se conocen con este nombre los textiles capaces de alterar su naturaleza en respuesta de la acción de diferentes estímulos externos, físicos o químicos, modificando alguna de sus propiedades, principalmente con el objetivo de conferir beneficios adicionales a sus usuarios. Algunos de estos materiales son conocidos desde hace años, pero la mayoría son de reciente aparición [142].

Según su actividad funcional pueden clasificarse en tres categorías [143]:

- *Pasivos*, materiales que por sus propiedades intrínsecas reaccionan de manera controlada ante ciertos estímulos. Mantienen sus características independientemente del entorno exterior (sólo “sienten” los estímulos exteriores), destacándose entre ellos, textiles que regulan la distribución de aromas o fragancias, de cosméticos, medicamentos, etc.
- *Activos*, actúan específicamente sobre un agente exterior (no sólo “sienten” el estímulo exterior sino que reacción ante él), algunos ejemplos: textiles camaleónicos, hidrófugos, termorregulables, etc.

- *Muy activos*, este tipo de tejidos adaptan automáticamente sus propiedades al percibir cambios o estímulos externos. Actualmente, la producción de estos textiles es una realidad, ya que son fruto de una conjunción favorable entre el textil tradicional y otras disciplinas científicas, como la ciencia de los materiales, la mecánica estructural, la tecnología de los sensores, detectores de tecnología de procesos avanzados, la electrónica, la comunicación, la inteligencia artificial, la biología, etc.

Los tejidos inteligentes pueden obtenerse durante la fabricación del tejido. Para ello se recurre al uso de las llamadas fibras inteligentes, a las cuales se les adiciona algún compuesto en el proceso de extrusión que hace que puedan reaccionar ante la variación de estímulos tales como la luz, el calor, el sudor, etc.. La reacción es selectiva y se produce únicamente en el lugar donde se ocasiona la variación del estímulo, pero se comportan como fibras normales allí donde el estímulo no actúa. Por ejemplo, una fibra inteligente sería una fibra fotosensitiva, siendo aquella que, al percibir una variación de luz cambiará de color [142]. Tan sólo variará de color la zona que recibe un cambio en la radiación lumínica y el resto no modifica su comportamiento.

Pero la incorporación de propiedades no es exclusiva del proceso de tisaje, también pueden obtenerse mediante la posterior aplicación de determinados acabados aplicados directamente sobre el tejido, que produzcan los mismo o parecidos efectos logrados mediante la inserción en el tejido de las fibras citadas anteriormente [142].

## 4.2. Textiles técnicos

Actualmente el consumo en general se ha frenado como consecuencia de la crisis, son los consumidores quienes exigen a los artículos, ya sean textiles o de cualquier otro campo, una funcionalidad. Éstos deben satisfacer exigencias y necesidades impuestas por la sociedad y por el ritmo de vida, además de presentar una elevada calidad y vida útil [143].

La innovación en términos de calidad, funcionalidad y durabilidad son las tendencias que rigen a la industria de acabados textiles en nuestros días. La novedad en acabados que ofrecen algo extra y beneficioso para el consumidor final, no sólo mejora el atractivo del producto, sino que también aumenta la rentabilidad del productor de modo que tanto el consumidor como el productor obtienen un beneficio mutuo [143].

La innovación en la industria textil ha cobrado un nuevo impulso al combinar las prestaciones de sus productos con los de otras industrias. De acuerdo con la clasificación de TECHTEXTIL [144], los tejidos técnicos se clasifican en 12 categorías, según el sector al que va dirigido el textil:

- Agrotech: Productos textiles para la agricultura, acuicultura, horticultura and actividades forestales.
- Buildtech: Textiles para estructura arquitectónicas y construcción.
- Clothtech: Artículos textiles con componentes técnicos para ropa y calzado
- Geotech: Geotextiles para obras públicas e ingeniería civil.
- Hometech: Textiles con componentes técnicos para alfombras y artículos de textiles hogar.
- Indutech: Productos textiles para la industria
- Medtech: Textiles para el sector de la medicina e higiene.
- Mobiltech: Artículos textiles para la automoción, trenes, aviones, embarcaciones e incluso satélites.
- Oekotech: Textiles para la protección medioambiental, reciclado y gestión de residuos.
- Packtech: Textiles para el embalaje y protección.
- Protech: Protección personal y de la propiedad

- Sporttech: Artículos textiles destinados a los deportes, ocio y entretenimiento.

En el caso de las prendas de indumentaria los textiles aportan la ventaja de estar en contacto directo con la piel durante un periodo largo de tiempo. Es por ello que se utilizan como soporte de principios activos en diversos campos, mayoritariamente en los textiles médicos y los llamados cosmetotextiles. De este modo se consigue una mayor permanencia del principio activo aplicado sobre la piel, consiguiendo aumentar el efecto del mismo.

Una parte de esta tesis doctoral se ha centrado en textiles terapéuticos, basados en conferir un mejor confort y bienestar así como incrementar el nivel de protección al usuario. Por otro lado, se ha estudiado el aumento de la protección UV de la materia textil.

#### **4.2.1. Beneficios de los iones negativos**

Los iones fueron descubiertos por Michael Faraday (1791-1867), físico químico inglés, cuyas investigaciones sobre electrólisis sentaron las bases de la electroquímica. Los iones son átomos o moléculas que han ganado o perdido uno o más electrones por impacto con moléculas en movimiento rápido (como en los gases) o por medio de disolución, quedando cargados electropositivamente o en forma negativa [145].

Desde el descubrimiento de la electricidad, mucho se ha especulado sobre sus efectos en la atmósfera y en la salud. La opresión que la gente siente antes de una tormenta, el regocijo que se experimenta después de que ha pasado, la sensación de frescura del aire en la montaña e, inversamente, los efectos perjudiciales del viento seco y caliente, se relacionan con el estado de las cargas eléctricas de los iones en el aire. Es significativo que entre los factores que según se sabe producen desequilibrio de los iones positivos se encuentra el smog, además de los calefactores y aires acondicionados [146].

Durante las últimas décadas ha existido interés, sobre todo en la antigua Unión Soviética (actualmente Federación Rusa) y en la NASA de los Estados Unidos, en

controlar el contenido de los iones del aire, además de la temperatura, humedad y presión barométrica, no sólo para mejorar la comodidad de los astronautas en las cápsulas espaciales, sino también para evaluar su potencial clínico terapéutico en general [147]. En la Universidad de California, el Doctor Albert P Krueger halló que con un exceso de iones negativos el aparato respiratorio mejoraba su fisiología. Otro investigador de la RCA, el doctor CW Hansell observó algunos efectos en forma accidental cuando, en 1932, reparó en que uno de sus compañeros científicos cambiaba de estado de ánimo al trabajar con un generador electrostático de manera curiosa, mejorando al estar expuesto a cargas negativas y empeorando al exponerse a cargas positivas [148]. En un experimento efectuado en la University College of Engineering de Nueva York se expuso a voluntarios a corriente de iones negativos y demostraron que sus reacciones visuales mejoraron perceptiblemente y que podían trabajar más con menor fatiga [149].

En la atmósfera existen varios tipos de partículas submicroscópicas cargadas eléctricamente. Estas partículas pueden ser átomos, moléculas, grupo de moléculas, o partículas tales como polvo o gotitas del líquido que se han cargado eléctricamente. Si un átomo pierde un electrón forma un ion positivo; si gana un electrón, y manifiesta así una carga negativa, se convierte en un ion negativo. Los iones se producen continuamente en la naturaleza por el bombardeo de las moléculas del aire por partículas subatómicas alfa y beta, además de la absorción de la radiación en radiografías, rayos gamma, rayos cósmicos, radiación ultravioleta, microondas, onda corta, etcétera. Tales fuentes de energía desalojan electrones para formar iones positivos, y los electrones libres son capturados y neutralizados posteriormente por moléculas aéreas con carga negativa [145].

Los iones que se están formando continuamente son neutralizados por la combinación con los iones de polaridad opuesta. La concentración de iones en el aire varía por distintas variables, como es la temperatura, humedad, luz, oscuridad, etc. En la tabla 2 se muestran la concentración de iones dependiendo de condiciones climatológicas y ubicaciones geográficas [145].

**Tabla 2.- Concentración típica de los iones por  $\text{cm}^3$  en el aire dependiendo de la ubicación geográfica y las condiciones del clima [145].**

| <b>Ubicación geográfica o condiciones climatológicas</b> | <b>Iones/<math>\text{cm}^3</math></b> |
|--|---------------------------------------|
| Aire después de tormenta eléctrica                       | 50,000 - 100,000                      |
| Aire junto a una cascada                                 | 10,000 - 50,000                       |
| Aire puro de montaña                                     | 5,000 - 10,000                        |
| Aire junto al mar  | 1,000- 5,000                          |
| Aire de ciudad   | 100 – 500                             |
| Aire de departamento urbano                              | 50 – 100                              |

En 1931 se publicó el primer estudio sobre la influencia de los iones del aire sobre los seres humanos [145]. Obteniendo los siguientes resultados:

Los iones positivos: Causan aumento en el pulso, la presión arterial y en la tasa metabólica, dando por resultado sensaciones desagradables, tales como dolor de cabeza, vértigo y fatiga. La respuesta de cada persona a los iones con carga positiva en aire tiene una importante variabilidad biológica individual, ya que algunos pacientes pueden ser más sensibles que otros.

Los iones negativos: Causan disminución de prácticamente todas las manifestaciones clínicas de los iones positivos, revirtiendo el daño y produciendo una sensación de bienestar.

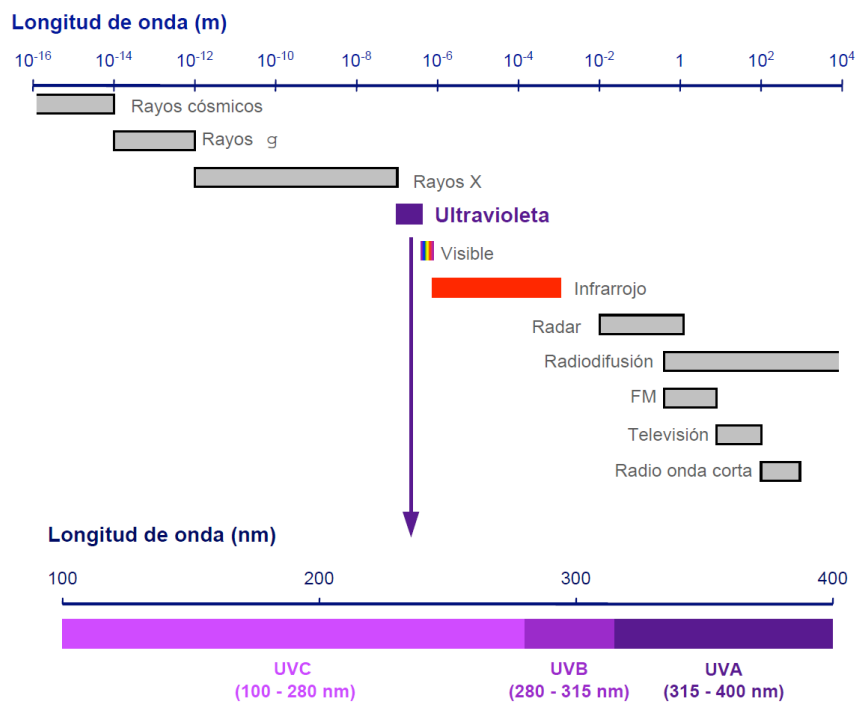
A lo largo de los años se han ido publicando diversos estudios los cuales verifican estos resultados [150-155].

#### **4.2.2. Protección a la radiación ultravioleta**

Aunque existen diferentes fuentes artificiales que emiten radiación ultravioleta, la fuente más importante de este tipo de radiación es el sol. La luz solar es la energía



responsable de la vida en la tierra. Su espectro abarca de 280 a 3000 nm a nivel del mar. La radiación no visible en el rango de longitud de onda de 100 a 400 nm se conoce como radiación ultravioleta, UVR. De acuerdo con la CIE (Commission International de l'Eclairage) dicha radiación se divide en UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) y UVC (100-280 nm) [156].



**Figura 16. Espectro de radiación magnética y radiación ultravioleta [156]**

La atmósfera terrestre absorbe parte de esta radiación, de forma que la proporción de radiación que llega a la superficie de la Tierra varía según la longitud de onda de la radiación [156, 157]:

La radiación UVC es completamente absorbida por el oxígeno y el ozono de la atmósfera, por lo que no llega a la superficie terrestre. La radiación por debajo de ~ 175 nm es absorbida por el oxígeno en las capas altas de la atmósfera, por encima de los 100 Km. La radiación entre 175 y 290 nm es filtrada por la capa de ozono de la estratosfera y por el vapor de agua y dióxido de carbono.

La radiación UVB es parcialmente absorbida por la capa de ozono, llegando a la superficie terrestre un 5% de la radiación emitida por el sol. Entre 300 y 350 nm la absorción de la radiación por parte del ozono decrece exponencialmente al aumentar la longitud de onda. Por ello se produce un rápido incremento en la radiación solar que llega a la superficie terrestre a medida que aumenta la longitud de onda de la radiación UVB entre 290 y 315 nm.

La radiación UVA es muy poco absorbida por la capa de ozono, llegando a la superficie terrestre hasta un 95% de la radiación emitida por el sol. La absorción por parte del ozono tiene muy poco impacto en la intensidad de la radiación que llega a la superficie terrestre en el rango de longitudes altas del UVA.

Está científicamente demostrado que la intensidad de la radiación ultravioleta que llega a la superficie de la tierra es mucho mayor ahora que hace unos años. Ello significa que en las mismas horas de exposición al sol nuestra piel recibe hoy mucha más radiación. Está también demostrado que la disminución de la capa de ozono hace que aumente la radiación ultravioleta que llega a la tierra ya que el ozono es un absorbente muy efectivo de este tipo de radiación sobretodo en la zona de los UVB.

#### **4.2.2.1. Efecto de la radiación ultravioleta sobre la piel**

Desde que en los años 20 se produjera un cambio en el estilo de vida y en los patrones estéticos, se ha ido incrementando notablemente el tiempo que pasamos al aire libre y, por tanto, la exposición de nuestra piel a la radiación solar. La exposición a mínimas dosis de sol es beneficiosa para el organismo ya que contribuye al desarrollo de los huesos, asimilación de vitaminas, etc. Pero una exposición prolongada incrementa el riesgo de daño permanente a la piel causado por la radiación ultravioleta [158].

La radiación ultravioleta es el único factor en el que se ha demostrado una relación directa con el cáncer de piel, provocando además otros problemas para la salud, como eritemas, fotoqueratitis, cataratas, envejecimiento prematuro de la piel, etc.

La enfermedad más grave que se ha relacionado con la sobreexposición a la radiación ultravioleta es el cáncer de piel. La incidencia del cáncer de piel ha ido en aumento en las últimas décadas, siendo uno de los tipos de cáncer más corriente. Aunque es difícil determinarlo, los expertos estiman que el incremento de melanomas malignos coincidió con el momento en que se impuso la moda del bronceado. El efecto no es inmediato y por suerte no todas las personas expuestas a grandes dosis de radiación solar desarrollarán una enfermedad grave, pero las estadísticas señalan una mayor incidencia de melanomas en personas de piel clara, siendo las áreas de la piel más afectadas las expuestas al sol (95%). Son muchos los factores responsables del cáncer de piel. Uno de los más importantes es que los efectos de la radiación ultravioleta en la piel de las personas son acumulativos a lo largo de los años y puede llegarse a un punto en que pequeñas cantidades produzcan daños irreversibles.[156]

Las prendas de vestir proporcionan cierta protección contra la radiación solar dañina. Sin embargo, muchas de las prendas ligeras usadas en verano no proporcionan una protección suficiente para personas que pasan mucho tiempo al sol. La estructura del tejido (peso por unidad de superficie, cobertura y espesor), su compacidad, parámetros de fabricación (título del hilo de urdimbre, título del hilo de trama y densidad de pasadas), el tipo de fibra, las condiciones de uso de las prendas (tensión, humedad), la coloración, tienen una importante influencia sobre el bloqueo de la radiación UV [159].

Es por ello que existen líneas de investigación enfocada al estudio de la protección UV de los sustratos textiles. En este campo se han publicado diversos trabajos, por ejemplo J. Campos et al. comparan en un estudio los resultados de protección UV de distintos tejidos con diversas características. Riva A. et al. reportaron la influencia del tipo de fibra celulósica utilizada frente a los valores de protección ultravioleta obtenidos en cada uno de ellos [160]. Estos mismos autores estudiaron la influencia de la estructura química y concentración de dos blanqueadores ópticos en la mejora del UPF de tejidos de algodón [161].

### 4.3. Textiles funcionales

Inicialmente las fibras cubrían una función básica, la protección del ser humano. Es con el desarrollo de la industria química cuando se persigue obtener fibras capaces de sustituir a las fibras naturales e incrementar la producción de modo que el suministro de las fibras no dependa de factores externos como aspectos ambientales, plagas en las fibras vegetales, enfermedades en las animales, etc. La aparición de las fibras sintéticas no sustituyó a las fibras naturales sino que significó la incorporación de nuevas propiedades a los textiles como mayor resistencia a la tracción, resistencia a compuestos químicos, etc. En una fase posterior, quizá debido a una mayor concienciación social, se busca el desarrollo de fibras que sean capaces de cubrir ciertas necesidades impuestas por la sociedad como por ejemplo potenciar la reacción al fuego, efecto antibacteria, etc., y se inicia el estudio de compuestos que adicionados a las fibras o textiles cubran las necesidades que se le exigen a la nueva generación de textiles.

Actualmente el consumo en general se ha frenado como consecuencia de la crisis, son los consumidores quienes exigen a los artículos, ya sean textiles o de cualquier otro campo, una funcionalidad. Éstos deben satisfacer exigencias y necesidades impuestas por la sociedad y por el ritmo de vida, además de presentar una elevada calidad y vida útil [143].

La innovación en términos de calidad, funcionalidad y durabilidad son las tendencias que rigen a la industria de acabados textiles en nuestros días. La novedad en acabados que ofrecen algo extra y beneficioso para el consumidor final, no sólo mejora el atractivo del producto, sino que también aumenta la rentabilidad del productor de modo que tanto el consumidor como el productor obtienen un beneficio mutuo [143].

Un campo muy estudiado actualmente, es la incorporación de microcápsulas sobre sustratos textiles, las cuales, aumentan la permanencia del principio activo sobre las fibras impidiendo su evaporación activa ya que éste queda protegido mediante una membrana.

La aplicación de los productos microencapsulados en el sector textil ofrece amplias posibilidades, pudiéndose obtener textiles con características derivadas de la

naturaleza de los principios activos contenidos en el núcleo de las microcápsulas, las cuales pueden contener entre otros:

- Perfumes[162-165]
- Productos terapéuticos y cosméticos (productos hidratantes, ambientadores, tonificantes) [166].
- Bactericidas, repelentes antimosquitos, acaricidas[167, 168].
- Pigmentos cuyo color cambia con la temperatura (foto y termocromismo)[169, 170]..
- Agentes con resistencia al fuego [171].
- Materiales de cambio de fase para la adaptación térmica [172-175].

La duración del principio activo está condicionada por el proceso de aplicación. No se obtiene el mismo efecto cuando la microcápsula es extruida con la fibra que cuando se aplica durante un proceso de apresto de textiles. Incluso cuándo se aplica por un proceso de ennoblecimiento, variables como la concentración de producto, de ligante, y otras, condicionan su mayor o menor durabilidad. También debe considerarse que las microcápsulas tienen un tiempo de vida limitado, ya que normalmente las membranas que protegen el principio activo no son permeables, por lo que continuamente éste es difundido a través de la membrana hacia el exterior, quedando con el paso del tiempo totalmente vacías.

En cambio la vida útil del sustrato textil funcional es considerablemente mayor si esta funcionalización o propiedad aportada al tejido es mediante la incorporación de micro o nano-partículas donde no existe la presencia de una membrana que debe romperse o deshacerse para liberar el principio activo. Evidentemente, dicho efecto se puede lograr cuando se parte de principios activos que se encuentran en estado sólido. Es remarcable que únicamente se consigue dicha durabilidad si estas partículas están bien ligadas a las fibras que componen el tejido.

#### 4.4. Propiedades de micro y nano-partículas

Atendiendo a su naturaleza, las micro y nanopartículas pueden clasificarse en cuatro grandes familias[176]:

- Materiales derivados del silicio: arcillas, nanoesferas de sílice y nanoesferas de silicio.
- Materiales derivados del carbono: fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras de carbono.
- Micro y nanopartículas metálicas y derivados de éstas: plata, oro, cobre, titanio, zinc, dióxido de titanio, óxido de zinc, etc.
- Nanopartículas poliméricas: dendrímeros.

En la actualidad, dentro del campo de acabados existen ciertas líneas de investigación dirigidas al empleo de micro y nanopartículas con el objeto de obtener tejidos con propiedades específicas, por ejemplo efecto antibacteriano o antimicrobiano, absorción o apantallamiento frente la radiación UV e infrarroja, comportamiento ignífugo, cromoaactividad, regulación térmica, etc. Dependiendo de la naturaleza de las partículas se pueden obtener determinadas propiedades, en la tabla 3 se muestra un resumen de las propiedades mas estudiadas en el sector textil y que tipo de materias aportan dichas propiedades.

**Tabla 3.- Acabados textiles mediante la incorporación de micro y nanopartículas**

| Acabado         | Principio Activo                                    |
|-----------------|---|
| Anti-manchas    | Fluoropolímeros                                     |
| Anti-bacteriano | Nanopartículas de plata, de cobre y sílice-plata    |
| Autolimpieza    | Partículas de dióxido de titanio                    |
| Protección UV   | Partículas de dióxido de titanio y de óxido de zinc |

---

|                        |   |
|------------------------|---|
| Anti-polen             | Fluoropolímeros   |
| Anti-olor              | Nanopartículas de plata, de dióxido de titanio y ciclodextrinas |
| Retardante de la llama | Pentóxido de antimonio  |

---

En base a su naturaleza química y a sus excepcionales propiedades que aportan, cada una de estas partículas encuentra infinidad de aplicaciones en diversos campos industriales.

Este es el caso de las nanopartículas de plata que por sus propiedades biomédicas, especialmente las propiedades antimicrobianas han dado lugar en los últimos años al desarrollo de múltiples aplicaciones en diversos campos. En el campo de la biomedicina, por ejemplo, se están desarrollando multitud de instrumentos y materiales que contienen o están recubiertos de nanopartículas de plata, como por ejemplo: vendajes y materiales relacionados (agente cicatrizante), instrumentos quirúrgicos, catéteres o prótesis de huesos [177].

También el sector textil quiere aprovechar las extensas propiedades biomédicas que aportan las nanopartículas de plata para la aplicación en fibras o tejidos. Como ejemplos, el desarrollo de fibras sintéticas con inclusión de nanopartículas de plata en su interior, mediante la aditivación durante el proceso de obtención de la fibra [176], o en la superficie, mediante proceso de acabado [178-181].

Existen multitud de materiales con excelentes propiedades las cuales los hacen atractivos para el estudio de la aplicación sobre sustratos textiles. A continuación se estudia mas detalladamente las propiedades y características principales de los silicatos y las nanopartículas de  $TiO_2$ , ya que son las partículas que se utilizarán en el tratamiento de tejidos en uno de los puntos de la tesis.

## 4.5. Silicatos

Los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala más pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro (en griego “cuatro caras”), tal y como se ilustra en la 17. Esta es la “unidad elemental” con la que podemos construir los edificios moleculares que forman a los silicatos.

Los silicatos están compuestos por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O). Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva [182, 183].

Cuando esto último ocurre, entonces tenemos que se puede formar una cadena de tetraedros, mediante los enlaces del tipo: ...-O-Si-O-Si-O-Si-O-... Similarmente, mediante este mecanismo podemos formar cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, de la manera siguiente: si seguimos armando la estructura, podemos superponer una red encima de otra, a manera de formar unidades tridimensionales [184].

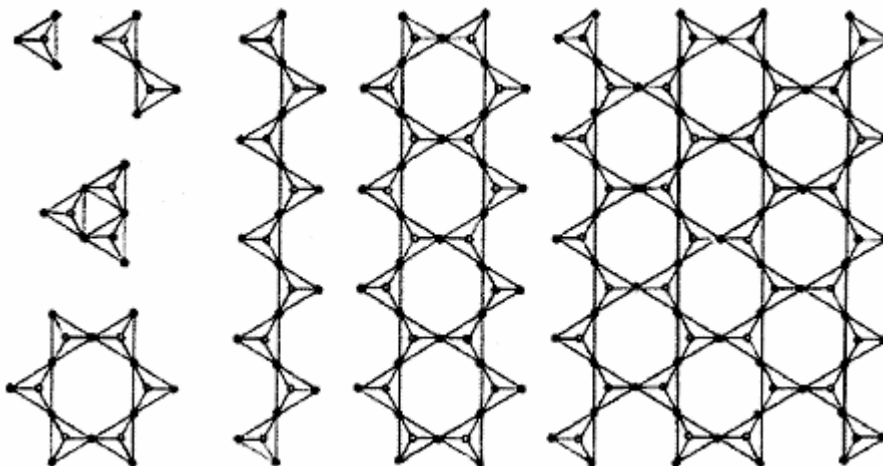


Figura 17. Diferentes estructuras de los silicatos [184]



Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio ( $Al^{3+}$ ), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na, K, Ca, etc. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Esto es un ejemplo típico de lo que ocurre a menudo en la química, es decir, que los arreglos cristalinos, las sustituciones, etc., representan aspectos físicos, que ocurren a escala molecular, estableciendo o modificando las propiedades químicas de los materiales [184].

#### 4.5.1. Arcillas

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un plano y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida [185]. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización.

Se define la arcilla [185] como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables.

Las arcillas son materiales terrosos, de baja granulometría y que presentan plasticidad cuando son mezcladas con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas ( $<2\mu m$ ) denominadas minerales de arcillas. De naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Silicio  $Si^{4+}$ , Aluminio  $Al^{3+}$ , Agua  $H_2O$  y frecuentemente Hierro Fe y materiales alcalinos y alcalino-térreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos [186, 187].

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (figura 18) [186]. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1 o bilaminares; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1 o trilaminares; y si son dos de cada uno, tipo 2:2 .

En los huecos octaédricos se alojan generalmente  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Si el ión es el  $\text{Mg}^{2+}$ , se ocuparán todos los huecos y tendremos una configuración trioctaédrica, pero si es el  $\text{Al}^{3+}$ , debido a su mayor carga, sólo se ocuparán  $2/3$  de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica.

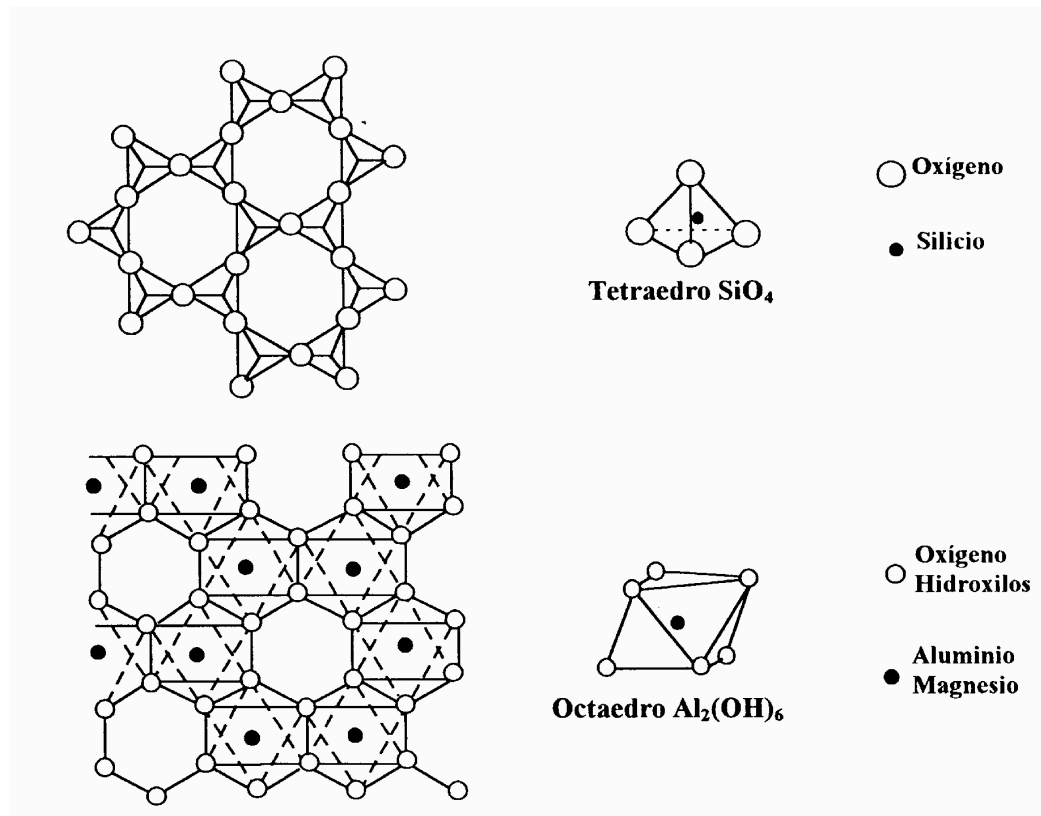


Figura 18. Representación esquemática de la capa tetraédrica (imagen superior) y de la capa octaédrica (imagen inferior) [188].

El  $\text{Si}^{4+}$  y el  $\text{Al}^{3+}$  de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla. Así, un catión  $\text{Si}^{4+}$  puede ser reemplazado por un  $\text{Al}^{3+}$ , y un catión  $\text{Al}^{3+}$  por un  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlaminar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la capacidad catiónica de cambio (CCC) de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación [189].

Las arcillas se clasifican en dos grandes grupos: arcillas laminares o filosilicatos y fibrosas. Los grupos dan lugar a subgrupos según el tipo de “capa” y finalmente a especies divididas según la composición química, la geometría, o la superposición de las capas individuales [190]. En la siguiente tabla se resume la clasificación general de las arcillas según su estructura cristalina [186]:

**Tabla 4.- Clasificación general de arcillas. [186]**

| <b>Laminares o filosilicatos</b> |               |   |                     |   |
|----------------------------------|---------------|---|---------------------|---|
| Estructura<br>1:1                | Dioctaédrica  | Sin<br>sustituciones                              | Espesor<br>fijo     | Caolinita<br>$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  |
|                                  | Trioctaédrica | Sin<br>sustituciones                              | Espesor<br>fijo     | Serpentina<br>$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   |
| Estructura<br>2:1                | Dioctaédrica  | Sin<br>sustituciones                              | Espesor<br>fijo     | Pirofilita<br>$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  |
|                                  | Dioctaédrica  | Con<br>sustituciones<br>en la capa<br>tetraédrica | Espesor<br>fijo     | Moscovita<br>$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                               |
|                                  | Dioctaédrica  | Con<br>sustituciones<br>en la capa<br>octaédrica  | Espesor<br>variable | Montmorillonita<br>$\text{Na}_{0.4}(\text{Al}_{1.6}\text{Mg}_{0.4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
|                                  | Trioctaédrica | Sin<br>sustituciones                              | Espesor<br>fijo     | Talco<br>$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$   |
|                                  | Trioctaédrica | Con<br>sustituciones                              | Espesor<br>fijo     | Flogopita<br>$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$                               |

|                |  |   |                  |   |
|----------------|--|---|------------------|---|
|                |  | en la capa tetraédrica                                |                  |   |
|                | Trioctaédrica                                      | Con sustituciones en la capa octaédrica               | Espesor variable | Hectorita<br>$\text{Na}_{0,4}(\text{Mg}_{2,6}\text{Li}_{0,4})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
|                | Dioctaédrica y Trioctaédrica                       | Con sustituciones en la capa tetraédrica y octaédrica | Espesor variable | Vermiculita<br>Formula variable.  |
|                |  | Fibras  |                  |   |
| Estructura 2:1 | Con giro de los tetraedros y octaedros cada seis   |   | Espesor variable | Sepiolita   |
|                | Con giro de los tetraedros y octaedros cada cuatro |   | Espesor fijo     | Paligorsquita   |

La aportación de nanoarcillas en textiles, al igual que en otros materiales poliméricos, persigue la mejora de diferentes propiedades:

- Propiedades térmicas y mecánicas [191-195]
- Mejora del comportamiento al fuego [196, 197]
- Efecto barrera de gases [198]
- Propiedades antibacterianas [199-201]

La mayoría de trabajos publicados en el ámbito de la aplicación de arcillas en el campo textil, se centran en la inclusión de éstas en fibras y nanofibras sintéticas, durante su síntesis u obtención.

Dentro del campo textil, existen líneas de investigación enfocadas a sintetizar nanopigmentos a partir de derivados del intercambio iónico entre nanoarcillas y colorantes orgánicos para realizar tintura de fibras sintéticas y fibras naturales en  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ) [202].

## 4.6. Nanopartículas de dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un material semiconductor, con propiedades fotocatalíticas. El dióxido de titanio al ser expuesto a la luz reacciona de la siguiente manera: los fotones con igual o mayor energía que el hueco existente entre las bandas de conducción y de valencia del material son absorbidos por el material, excitando electrones procedentes de la capa de valencia. Estos electrones reaccionan con las moléculas de oxígeno presentes en el aire, favoreciendo la formación de radicales de oxígeno, los cuales actúan como agente oxidante. Los radicales oxígeno pueden romper las cadenas carbonadas mediante reacciones de oxidación-reducción, es decir, los compuestos orgánicos (suciedad, microorganismo, etc.) son transformados en dióxido de carbono y agua por estos radicales de oxígeno [176].

El dióxido de titanio es utilizado para mejorar el aspecto de los artículos finales, en términos de opacidad y blancura. Se emplea mayoritariamente en pinturas, barnices, lacas, plásticos, tintas, fibras, comidas y cosméticos. Es el pigmento de mayor aplicación. Además es empleado en la fabricación de artículos autolimpiantes dado su poder desinfectante. Su aplicación como nanorecubrimiento sobre un sustrato determinado provoca que dicho artículo adquiera funcionalidad antibacteriana y anti-manchas.

Los pigmentos de óxido de titanio también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria.

Hasta el momento se han reportado diversos trabajos los cuales dan a conocer las características del  $\text{TiO}_2$ :

- Propiedades antibacterianas [203, 204]
- Auto- limpieza (“*self-cleaning*” el inglés) [205, 206]
- Protección ultravioleta [207, 208]
- Acción de fotocatalisis

## 5. Doble funcionalidad de los ácidos policarboxílicos

Llegado este punto de la tesis, se debe recapitular sobre los distintos apartados descritos hasta el momento. De sobra son conocidas las propiedades del algodón que favorecen su utilización como fibras de aplicación en contacto directo con la piel y que no generan alergias. Paralelamente se ha descrito la importancia de recurrir a agentes de entrecruzamiento para mejorar las propiedades al uso de esta fibra, agentes que deben ser respetuosos con el medioambiente y con las condiciones de uso, siendo los ácidos policarboxílicos una familia de compuestos que cubren estas expectativas. Por otro lado, ha quedado constancia de la importancia de aportar nuevas propiedades a los textiles mediante la incorporación de partículas imperceptibles sobre la superficie de las fibras textiles.

Como se ha comentado anteriormente la durabilidad de la funcionalización del tejido conseguida a partir de la incorporación de determinadas partículas queda determinada por la calidad de ligado de éstas sobre las fibras textiles. Es por ello que las investigaciones actuales sobre ácidos policarboxílicos, además de centrarse en proporcionar un acabado fácil cuidado en tejidos de algodón, se centran actualmente en aportar un segundo valor añadido actuando como enlace entre las fibras celulósicas y los distintos compuestos añadidos con el fin de aportar nuevas propiedades.

A continuación se describen algunas de las propiedades añadidas al tejido, utilizando ácidos policarboxílicos para ligar principios activos o partículas al tejido, con el fin de aumentar la durabilidad tanto al uso como a los lavados domésticos.

### 5.1. Propiedad antimicrobiana

El quitosano es el compuesto mejor considerado para proporcionar esta propiedad antimicrobiana [209-212]. En estos últimos años son muchos los investigadores que han estudiado el efecto antibacteriano de tejidos tratados con quitosano [213-217]. A la hora de aumentar la durabilidad del efecto antimicrobiano en el tejido, o lo que es lo mismo, aumentar la resistencia de fijado del quitosano sobre el

tejido, son muchos autores los que optan por utilizar ácidos policarboxílicos [44, 92, 94, 126, 218, 219].

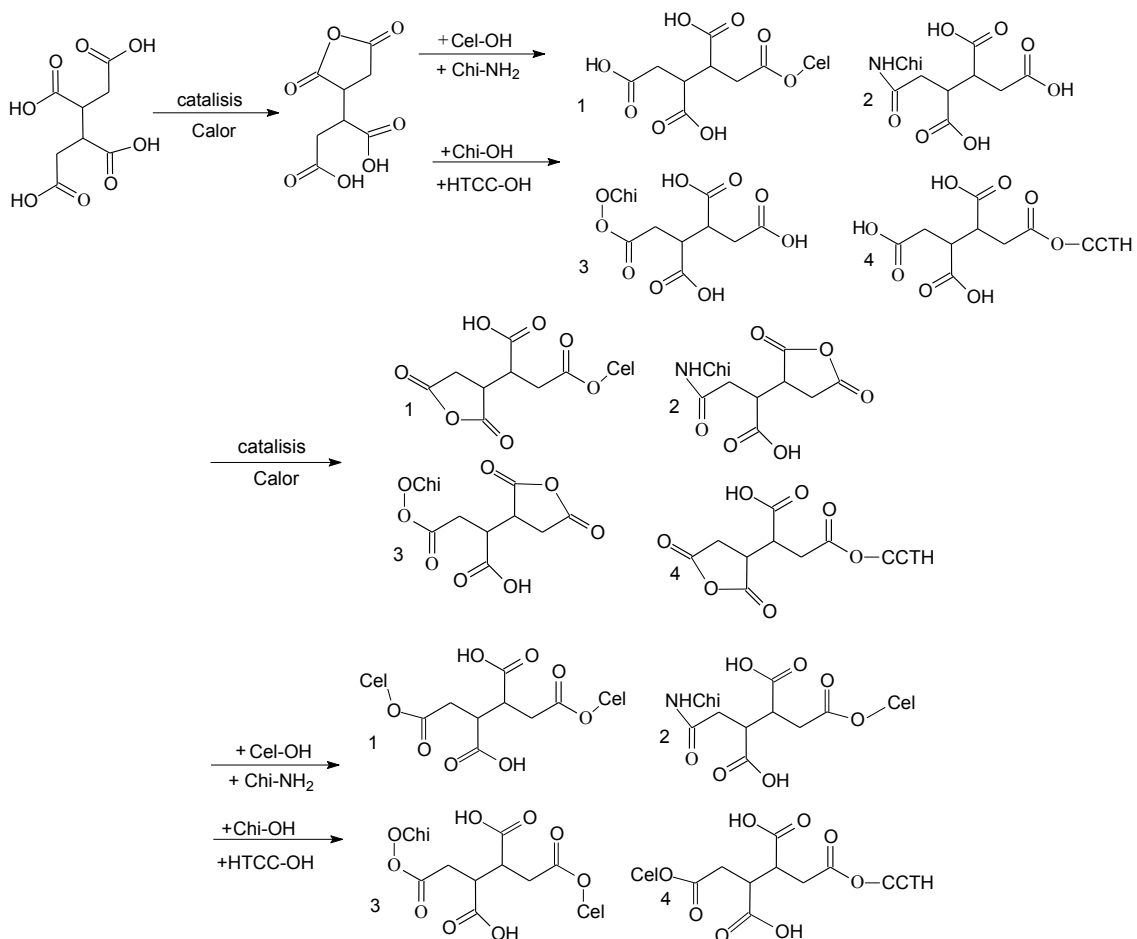
Kim et al. [220] aplicaron cloruro de quitosano N-(2-hydroxy) propyl-3trimetil amonio (HTTC) sobre tejido de algodón y encontraron que impartía al tejido un efecto antimicrobiano pero no resistente a los lavados. Por lo que ellos sugirieron aplicar agentes de entrecruzamiento como sistema de anclaje del quitosano sobre el sustrato textil para producir un durable tejido antimicrobiano. En cambio el uso de DMDHEU como agente no aumentó la resistencia al lavado. Por lo contrario al utilizar AC y BTCA como agentes de entrecruzamiento el acabado resistía hasta 20 ciclos de lavado domésticos. Glutaraldehido (GA) también obtuvo buenos resultados como agente de anclaje del quitosano.

Khaled et al. [221] trataron tejidos de algodón con dos diferentes agentes de entrecruzamiento ácido butanetetracarboxílico (BTCA) y Arcofix NEC (bajo contenido en formaldehído) en presencia de quitosano para dotar al tejido de las características de anti arrugado y antimicrobiano mediante un enlace químico de la celulosa con el quitosano. El tipo de agente utilizado influyó en los resultados significativamente, tanto en la modificación de propiedades como en la actividad antimicrobiana, siendo el tejido tratado con BTCA el que mejores resultados ofrecía en ambos casos.

Chung, Lee y Kim [92] aplicaron sobre el tejido de algodón ácido cítrico y quitosano para obtener un acabado fácil cuidado y antimicrobiano, como cabía esperar los grupos hidroxilos de la celulosa reaccionaron con grupos carboxilos del AC los radicales libres del mismo reaccionaron con los grupos amino del quitosano mediante una atracción inter-iónica. Al ensayar ambos tejidos con o sin quitosano, se dieron cuenta que el tejido tratado solo con AC mostraba propiedades antimicrobianas, por supuesto el nivel antimicrobiano aumentó considerablemente si este además estaba tratado con quitosano. En ambos casos la acción antimicrobiana tenía una durabilidad de 20 lavados. Además comprobaron que las propiedades mecánicas eran mejores con el tejido tratado con ambos productos.

Huang, Wu, Chen y Lian mezclaron quitosano de bajo peso molecular(LWCS) con DMDHEU y encontraron que al añadir LWCS, aumentaba la resistencia a la tracción y la capacidad de desarrugado de los tejidos tratados [222].

GA, AC y BTCA fueron utilizados en combinación con HTCC y quitosano por Montazer et al., los cuales publicaron la mejora de la durabilidad al lavado del tratamiento antimicrobiano mediante la formación del enlace covalente entre el agente de entrecruzamiento utilizado, el agente antimicrobiano y las cadenas celulósicas.[223] En la figura 19 se muestra el mecanismo de reacción del BTCA con HTCC y el quitosano, publicado por Montazer y Afjeh [223]. En el cual explican que los ácidos policarboxílicos, tales como el BTCA, producen en presencia de un catalizador y a altas temperaturas un anhídrido cíclico y es a partir de éste donde se produce la esterificación entre las cadenas celulósicas. Sin embargo el quitosano y el HTCC pueden también ser esterificados por el ácido tetracarboxílico. Obteniendo como resultado un entrecruzamiento entre la celulosa, el quitosano o HTCC y el BTCA.



**Figura 19. Mecanismo de reacción de las cadenas celulósicas, entre la celulosa y el quitosano y entre la celulosa y el HTCC mediante la acción del BTCA y catalizador, todo ello a altas temperaturas [223].**



Ali et al. [126] realizaron un tratamiento con Aloe vera utilizando el BTCA con el fin de dotar al tejido de algodón de un acabado antibacteriano. En este estudio, caracterizaron el tejido mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, por el cual pudieron demostrar el anclaje de la aloe vera sobre el tejido de algodón a través del BTCA. La actividad antibacteriana evaluada dando valores bajos sobre la adhesión de bacterias sobre el tejido.

## 5.2. Retardante a la llama

El uso de productos químicos organofósforos para reducir la flamabilidad del algodón ha sido centro de atención para conseguir un acabado retardante de la llama desde los años 60 [50]. Entre los diversos agentes retardantes desarrollados, tales como N-methylol dimetilfonopropiamida (MDPA) y sus correspondientes productos comerciales nominados "Pyrovatex CP" o "Pyrovatex CP New", ha sido uno de los mas utilizados agentes retardates de la llama para el algodón [224]. La utilización de agentes retardantes de la llama en combinación con productos que hagan de enlace entre el producto retardante y la celulosa ha sido ampliamente estudiado durante estos últimos años.

Weil et al. [225] publicaron un trabajo por el cual confirmaban el enlace covalente formado entre MDPA y la celulosa mediante la reacción de los grupos N-metilol y trimetilolmelamina (TMM) utilizado como un co-reactante en el tratamiento.

Los autores Hui Yang y Charles Q. Yang [226] utilizaron el ácido policarboxílico BTCA como un agente de anclaje libre de formaldehido de producto comercial retardante de la llama basado en un oligomero organofosforo hidroxifuncional para el algodón. En el tratamiento se empleó trietanolamina (TEA) como un co-reactante. Encontraron que la adición de TEA mejoraba la resistencia a la llama y además el BTCA ayudaba a aumentar la durabilidad del efecto repelente de la llama ante los lavados domésticos.

En 2008, se publicó el primer trabajo por el cual utilizaban ácidos policarboxílicos, más concretamente el ácido maleico y hipofosfito sódico con el fin de

reticular el algodón. Tras este tratamiento Wu et al. [227] estudiaron el comportamiento del tejido tratado ante la llama y observaron que este tratamiento reducía la flamabilidad del tejido de algodón.

### 5.3. Repelencia al agua

Las resinas fluorocarbonadas son las más efectivas para aumentar la repelencia del sustrato textil al agua [228, 229]. Para mejorar la durabilidad al lavado del acabado, se han empleado algunos agentes de entrecruzamiento. Por ejemplo, Montazer [230] realizó diversos tratamientos utilizando 5 g/L de BTCA y diferentes concentraciones de una resina fluorocarbonada. Confirmaron la reacción de esterificación entre el BTCA y la celulosa del algodón y el aumento de durabilidad del tratamiento realizado. Xu W. estudió la esterificación de la celulosa con el ácido BTCA y el enlace entre una resina de fluorocano con la presencia de hipofosfito sódico, consiguiendo con ello una durabilidad de 50 lavados domésticos [231].

En cambio, Wenqi et al. [232] consiguieron el acabado hidrofóbico mediante el método sol gel con partículas de silicio, para aumentar su durabilidad emplearon el BTCA como enlace entre la celulosa y el silicio, obteniendo un buen comportamiento ante los lavados domésticos.

### 5.4. Otros

Se han encontrado diversos trabajos de investigación en los que se utiliza el BTCA como sistema de anclaje de partículas de diversas tipologías. Es el caso de Badulescu et al. [233], los cuales utilizan este ácido como enlace de microcápsulas que contienen romero como principio activo en el interior de la cápsula y una membrana de etilcelulosa, en este caso los autores estudian la influencia de dos tipos de catalizadores cianamida (CA) and N,N'-dicyclohexylcarbodiimida (DCC) en el resultado del enlace y las condiciones necesarias para que se lleve a cabo la reacción, todo ello estudiado a partir de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Las ciclodextrinas y sus derivados en el sector textil se estudian desde los años 80. Los compuestos  $\beta$ -ciclodextrina tienen una estructura especial y se han aplicado en procesos de tintura y acabados [234, 235]. Debido a su estructura química absorben fácilmente las moléculas de agua, consiguiendo al ser aplicadas al textil, mejorar el confort del usuario, disminuyendo la humedad y la cantidad de compuestos orgánicos objeto en muchas ocasiones de malos olores[236]. Desafortunadamente las ciclodextrinas no muestran ninguna afinidad por las fibras textiles. Es por ello que los ácidos policarboxílicos han sido estudiados para reaccionar con determinadas ciclodextrinas y los grupos hidroxilos del algodón con el fin de conseguir una fijación de las ciclodextrinas sobre el sustrato de algodón [125, 237-240]. Con ello se consigue un tejido bifuncional consiguiendo combinar un acabado fácil cuidado o antiarruga con una adicional mejora del confort.



## **II.Hipótesis de partida y objetivos**



## 1. Motivación.

Con el desarrollo de las tecnologías, los textiles se han transformado en productos capaces de ser aplicados en sectores muy diversos, y en algunos casos que difieren considerablemente del propio sector textil como por ejemplo la construcción.

Por todos es conocido que el campo de la medicina ha recurrido a los productos textiles, sin embargo, ha sido en los últimos años cuando se ha incrementado el interés en estos productos por parte de los profesionales de la medicina. La posibilidad de utilizarlos como soporte de distintos principios activos y que son capaces de permanecer inertes y tan sólo actuar en determinadas circunstancias ha derivado en un incremento en las líneas de investigación de los textiles para medicina.

Paralelamente al efecto detectado en el sector de la medicina se podría citar la parafarmacia. En este caso se trata de desarrollar textiles terapéuticos para tratar determinadas afecciones por ejemplo cutáneas (acelerar la cicatrización, etc.) o incluso en algunos casos textiles que sean capaces de actuar en el subconsciente de la persona induciendo diversas actitudes (mediante aromaterapia: relajación, inducción del sueño, etc.).

Sin embargo, no sólo se ha producido un incremento en la apreciación de textiles para medicina o que inducen determinados cambios en el estado de la persona sino que también se ha observado una mayor concienciación acerca de la protección que los textiles pueden ofrecer frente a la protección de agentes externos como la radiación ultravioleta (UV) con el fin de minimizar la radiación recibida por los usuarios.

El término estrés se ha extendido hasta niveles en que no queda claro exactamente a qué hace referencia. A modo general podría definirse que se corresponde con la situación de angustia o ansiedad que se genera sobre las personas ante circunstancias de cambio o de adaptación al entorno. Actualmente, las personas están sometidas a una adaptación constante y a ritmos de vida estresantes, generados por diversos motivos, exceso de trabajo, ansiedad frente a la situación laboral, si cabe más acusados por la situación de crisis económica. Probablemente

todo ello haya derivado en el incremento de personas concienciadas con la importancia del relax, el descanso, el bienestar y la minimización de riesgos para la salud humana.

Siendo conscientes de la situación descrita, se plantea la línea de investigación de esta tesis, en la que se pretende utilizar las prendas textiles como elementos que generen sobre el usuario una sensación de bienestar, bien porque se recurre al uso de prendas capaces de modificar la sensación del bienestar, o bien porque protegen al usuario de las radiaciones UV. Para ello se debe recurrir a la aplicación de productos de acabado que sean capaces de incorporar al textil las propiedades deseadas.



## 2. Hipótesis de partida

Esta tesis doctoral parte de una serie de hipótesis que permiten definir los objetivos de la misma y la metodología a desarrollar.

- Si se pretende generar bienestar debido al uso de determinadas prendas, éstas deben ser confortables, aspecto en el que influyen evidentemente el diseño, pero también el tipo de fibra que los componen, por lo que se deberá recurrir a fibras que permitan la transpiración y no generen alergias, ni compuestos potencialmente cancerígenos, etc. Así pues, de todo el abanico de fibras capaces de cubrir estas propiedades se entiende que las fibras celulósicas serían apropiadas.
- Las fibras celulósicas se caracterizan por generar arrugas que pueden desagradar al usuario final y mitigar la sensación de bienestar. Efecto que se puede paliar recurriendo a tejidos de fácil cuidado pero sin olvidar la perspectiva medioambiental y de protección del usuario.
- Dado que existen estudios que demuestran que la sensación de bienestar experimentada por las personas que se sitúan en ambientes cargados de iones negativos y que se conoce la existencia de determinados compuestos que son capaces de generar iones negativos. Se intuye que la aplicación de dichos compuestos sobre los tejidos permitirá obtener tejidos que generen ambientes agradables para el usuario de los mismos.
- Si existen partículas que se pueden adherir a los tejidos, la aplicación de partículas que obtengan una protección ultravioleta (UV) sobre los textiles darán lugar a textiles que sean capaces de bloquear la radiación UV.

### 3. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el **desarrollo de un tejido de algodón con doble funcionalidad, acabado inarrugable y que a su vez aporte bienestar, confortabilidad y protección de la luz ultravioleta al usuario**. La aportación de estas dos funciones al tejido comprende principalmente dos etapas:

- El estudio de la formulación y procedimiento óptimo de un agente de entrecruzamiento libre de formaldehído.
- La incorporación de micro y nanopartículas de distintas composiciones sobre las fibras de algodón.

La consecución de este objetivo general permitirá la aportación de un gran valor añadido al tejido de algodón, consiguiendo obtener un mejor comportamiento al uso, y a su vez, funcionalizar el tejido mediante tan solo un proceso de acabado. El agente de entrecruzamiento, principal objeto de estudio, es el producto clave para obtener, además del acabado fácil cuidado, una mayor permanencia de las micro y nanopartículas depositadas sobre las fibras de algodón, lo que conlleva directamente a una mayor vida útil del textil funcional.

Con el fin de alcanzar el objetivo general anteriormente señalado, se han definido los siguientes objetivos parciales o metas:

- Estudiar la influencia de diversos agentes de entrecruzamiento libres de formaldehído en cuanto la pérdida de blancura ocasionada en el tejido de algodón después del procedimiento de aplicación. En esta parte de la investigación se evalúa el índice de blancura que presenta el tejido según la concentración de ácido, la temperatura de curado, así como la adición de un catalizador en el baño de aplicación.
- Determinar el agente de entrecruzamiento libre de formaldehído que presente mayor eficacia.

- Optimizar las variables del proceso: principalmente la concentración de agente utilizado, para conseguir la mayor deposición de agente sobre el sustrato textil y la temperatura de curado a la que someter el tejido después del tratamiento y secado, a fin de conseguir la reacción de reticulación entre la celulosa y el agente de entrecruzamiento y por tanto la modificación de propiedades iniciales del tejido sin que éste afecte la estabilidad de los productos y sustratos utilizados.
- Estudiar la influencia del gramaje que constituye el textil a tratar, ya que este parámetro puede influir en la eficacia del tratamiento.
- Comparar la eficacia del acabado *fácil cuidado* al utilizar agentes de entrecruzamiento con bajo contenido en formaldehído y libres de formaldehído.
- Evaluar la cantidad de grupos carboxilo libres presentes en el tejido después del tratamiento, con la finalidad de estudiar la posibilidad de utilizar estos grupos funcionales como sistema de anclaje de diferentes partículas.
- Caracterizar los distintos productos comerciales basados en partículas de silicatos y dióxido de titanio. Elementos químicos que componen la materia, distribución de tamaños y forma de las partículas.
- Determinar la viabilidad del proceso de aplicación de partículas de tamaño nanométrico. Se compararán los resultados de los sistemas de aplicación mediante impregnación y pulverizado.
- Evaluar la permanencia de las micro y nanopartículas depositadas sobre las superficie de las fibras de algodón ante la acción de los lavados sucesivos. Estudiar la influencia de la naturaleza de los agentes de ligado sobre la pérdida de distintas partículas después de 5 y 10 ciclos de lavado.
- Verificar la funcionalización del tejido con la aplicación de las partículas de distintas características y composición. Para ello, analizar la liberación de iones negativos y protección ultravioleta de los tejidos tratados mediante las técnicas específicas.

- Estudiar la influencia del agente de ligante utilizado en la funcionalización del tejido mediante la determinación de la cantidad de iones negativos presentes en el aire y la protección ultravioleta aportada por las diferentes partículas.

### **III. Experimental**



## 1. Materiales

En la primera fase de la tesis se han utilizado agentes de entrecruzamiento de la celulosa con bajo contenido de formaldehído, así como agentes libres de formaldehído. El tratamiento se ha realizado sobre dos tejidos de algodón de distintas características. En esta etapa se pretende caracterizar los distintos agentes con el fin de definir aquel que permita obtener las mejores propiedades del tejido minimizando los posibles efectos secundarios

En la segunda fase del trabajo se estudia la funcionalización del tejido de algodón. Para el ligado del principio activo se ha recurrido al agente de entrecruzamiento que mejores resultados ofrece según el estudio de la primera fase se ha comparado con una agente de ligado convencional como es el caso de la resina acrílica, ampliamente extendida dada su capacidad de ligado y bajo coste. y resina acrílica como ligantes de distintos tipos de micro y nanopartículas.

### 1.1. Agentes de entrecruzamiento

#### 1.1.1. Ácidos Policarboxílicos

En la investigación, se han empleado distintos ácidos policarboxílicos, todos ellos suministrados por PANREAC:

**Tabla 5.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA)**

| <b>Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (4 grupos carboxílicos)</b> |   |
|---|---|
| <i>Información sobre producto</i>                                   |   |
| Fórmula empírica (según Hill)                                       | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> |
| Número HS   | 2917 19 90                                    |

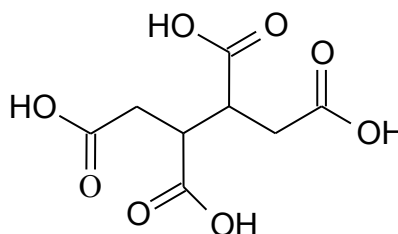
---

|            |              |
|------------|--------------|
| Número CE  | 216-938-0    |
| Masa molar | 234.16 g/mol |
| Número CAS | 1703-58-8    |

*Datos químicos y físicos*

|                     |                 |
|---------------------|-----------------|
| Solubilidad en agua | 118 g/l (19 °C) |
| Punto de fusión     | 187 - 190 °C    |
| Masa molar          | 234.16 g/mol    |

Fórmula



**Tabla 6.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido Succínico**

---

**Ácido Succínico (2 grupos carboxílicos)**

---

*Información sobre producto*

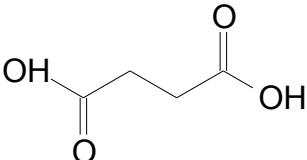
|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Sinónimos                     | Ácido Butanodiódico                          |
| Fórmula empírica (según Hill) | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> |
| Número HS                     | 2917 19 90                                   |
| Número CE                     | 203-740-4                                    |
| Masa molar                    | 118.09 g/mol                                 |
| Número CAS                    | 110-15-6                                     |

*Datos químicos y físicos*

|                         |                |
|-------------------------|----------------|
| Temperatura de ignición | 470°C          |
| Solubilidad en agua     | 82 g/l (19 °C) |

---



|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Punto de fusión               | 185 - 190 °C   |
| Masa molar                    | 118.09 g/mol   |
| Densidad                      | 1,56 g/cm <sup>3</sup>   |
| Valor pH                      | 2,7 (10 g/L, H <sub>2</sub> O, 20°C)   |
| Punto de ebullición           | 235°C (1013 hPa)   |
| Temperatura de inflamabilidad | 206°C  |
| Fórmula                       |  |

**Tabla 7.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido Cítrico**

### Ácido Cítrico (3 grupos carboxílicos)

#### Información sobre producto

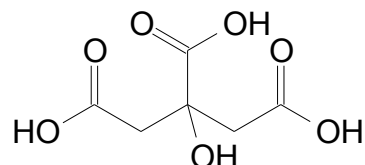
|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Sinónimos                     | 2-Hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylic acid,<br>Hydroxytricarballic acid |
| Fórmula empírica (según Hill) | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>                           |
| Número HS                     | 2918 14 00   |
| Número CE                     | 201-069-1  |
| Masa molar                    | 192.12 g/mol   |
| Número CAS                    | 77-92-9  |

#### Datos químicos y físicos

|                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| Solubilidad en agua | 1330 g/l (20 °C)        |
| Punto de fusión     | 153 °C (descomposición) |
| Masa molar          | 192.12 g/mol            |

|                     |  |
|---------------------|--|
| Densidad            | 1.665 g/cm <sup>3</sup> (18 °C)        |
| Valor pH            | 1.7 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C) |
| Punto de ebullición | 200 °C (1013 hPa) (descomposición)     |

Fórmula



**Tabla 8.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido Maleico**

### Ácido Maleico (2 grupos carboxílicos)

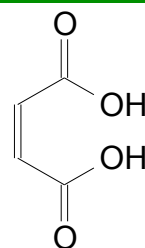
#### Información sobre producto

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| Sinónimos                     | cis-Butenedioic acid                         |
| Fórmula empírica (según Hill) | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> |
| Número HS                     | 2917 19 90                                   |
| Número CE                     | 203-742-5                                    |
| Masa molar                    | 116.07 g/mol                                 |
| Número CAS                    | 110-16-7                                     |

#### Datos químicos y físicos

|                     |  |
|---------------------|--|
| Solubilidad en agua | 478.8 g/l (20 °C)                      |
| Punto de fusión     | 130 - 135 °C                           |
| Masa molar          | 116.07 g/mol                           |
| Densidad            | 1.59 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)         |
| Valor pH            | 1.3 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C) |

Fórmula



El hecho de emplear distintos ácidos policarboxílicos se debe a influencia del número de grupos carboxílicos en el resultado de la reacción de entrecruzamiento, lógicamente a mayor número de grupos carboxílicos mayor grado de esterificación con la celulosa, este hecho se ha corroborado en diversos trabajos [64, 79, 241]. En cambio en este trabajo se estudia la influencia del tipo de ácido empleado en el grado de amarilleamiento resultante del tejido de algodón después del tratamiento.

### 1.1.2. Agente de entrecruzamiento bajo contenido en formaldehído

Para poder comparar un agente de entrecruzamiento libre de formaldehído y otro bajo en formaldehído, se ha utilizado Fixapret CL suministrada por BASF, esta es una resina dimetilolhidroxietilenurea modificada, a continuación se muestran los datos técnicos del producto.

**Tabla 9.- Datos obtenidos de la ficha técnica de Fixapret CL**

| <b>Fixapret CL</b><br>(resina dimetilolhidroxietilenurea modificada) |   |
|--|---|
| pH   | 4-5,5   |
| Densidad   | A 70°F: aproximadamente 1,3                                       |
| Reactividad  | Muy buena   |
| Solubilidad  | El producto puede ser diluido en altas proporciones con agua fría |

## 1.2. Productos auxiliares

El tratamiento del algodón con ácidos policarboxílicos para obtener un acabado antiarruga, se mejora significativamente con el uso de un catalizador, en este trabajo se utiliza el hipofosfito sódico suministrado por Sigma Aldrich, ya que es uno de los catalizadores que mejores resultados obtiene en los trabajos reportados hasta el momento [61, 79].

Según información suministrada en la hoja técnica de la resina dimetilolhidroxietilurea modificada Fixapret CL se ha utilizado como catalizador cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ), suministrado por BASF Corporation.

En el apartado *VI.2 Funcionalización de tejidos de algodón* se compara el BTCA con una resina como función de anclaje de distintas partículas con las fibras de algodón. La resina utilizada es una resina de base acrílica en dispersión acuosa STK-100 (copolímero acrílico/estireno) suministrada por Color-Center (España).

## 1.3. Tejidos

A continuación se detallan los tejidos de algodón 100% utilizados en la investigación.

**Tabla 10.- Características y referencias tejidos**

| <b>Tejidos</b> | <b>Características</b>              |                 |             | <b>Ref. Tejidos</b> |
|----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------|---------------------|
|                | <b>Gramaje (<math>g/m^2</math>)</b> | <b>Ligado</b>   | <b>Tipo</b> |                     |
| <b>Algodón</b> | 115                                 | Tafetán         | CALADA      | Co 115              |
| <b>Algodón</b> | 210                                 | Jacquard - Raso | CALADA      | Co 210              |

Para la primera parte de los resultados *apartado IV.1 Estudio de entrecruzamiento de diversos agentes para fibras celulósicas* se ha utilizado el tejido Co 115.

Excepto en la parte del trabajo en el que influencia del gramaje del tejido en cuanto la efectividad del tratamiento (apartado IV.1.3), en el que se han empleado

ambos sustratos textiles. Por último, en la segunda fase del estudio, apartado *IV.2 Funcionalización del tejido de algodón*, se ha utilizado el tejido de algodón de mayor gramaje (Co 210).

## 1.4. Micro y nano-partículas

El abanico de partículas capaces de aportar nuevas propiedades al tejido, les extremadamente amplio, de modo que para centrar el tema de ésta tesis a cuales aumenten el bienestar del usuario del producto textil, se han incorporado dos tipos de micro y nanopartículas con diferente objetivo.

- Silicatos, dado el alto potencial de intercambio iónico que poseen debido a la piezoelectricidad y piroelectricidad que presentan algunos de estos materiales [242-245]. Por ello cabe la posibilidad de que sean capaces de generar y desprender iones negativos.
- Dióxido de titanio, se utiliza por la capacidad que tiene esta materia de reaccionar con la luz ultravioleta, lo que produce una reducción del paso de la esta a través del soporte en el que ha sido aplicado. [208, 246-249]

### 1.4.1. Micro y nanopartículas de Silicatos

Todas las muestras de partículas de silicatos han sido suministradas por Innovatec, S.L. (Alcoy, España). En la siguiente tabla se describen cada una de ellas según la hoja técnica aportada.

**Tabla 11.- Características generales de las micro y nanopartículas utilizadas**

| Nombre comercial     | Tamaño partículas (µm) | Componentes químicos  |
|----------------------|------------------------|---|
| TPB3                 | < 3                    | $\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ |
| TPB30                | 30-50                  | $\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ |
| MKSF                 | No descrita            | Arcilla   |
| MK10                 | No descrita            | Arcilla   |
| TiO <sub>2</sub> P25 | 20-30 nm               | TiO <sub>2</sub>  |

Dada la falta de información de las hojas técnicas aportadas por el proveedor se caracterizan cada uno de los productos en el apartado IV.2.1 mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y sistema de microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDX).

## **2. Métodos**

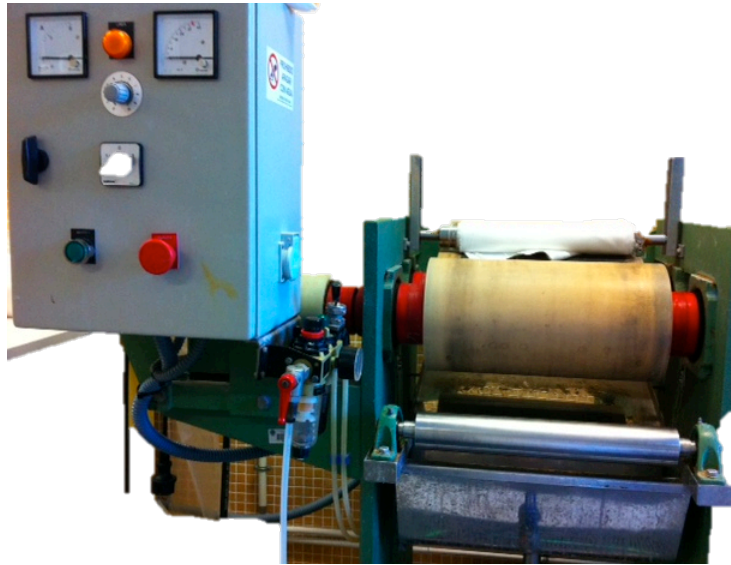
En este apartado se describe el procedimiento de aplicación utilizado (impregnación y pulverizado) y la concentración de distintos productos (ácidos, catalizador, partículas) empleada para cada tratamiento, así como una descripción de cada una de las técnicas instrumentales utilizadas.

### **2.1. Sistemas de aplicación**

En el presente apartado se detallan los procedimientos de aplicación realizados, así como las variables y parámetros que constituyen los mismos, objeto de estudio y optimización.

#### **2.1.1. Aplicación por impregnación**

La aplicación de los baños de los agentes de entrecruzamiento y productos auxiliares sobre los sustratos textiles se ha realizado mediante impregnación empleando un foulard horizontal de 40 cm (2608 TEPA) a la presión de 1,5 Kg/cm y a una velocidad de 2 m/min. Para conseguir una mayor impregnación de baño sobre el tejido, se han realizado dos pasos por el foulard. Durante el proceso se ha controlado el % de impregnación (% pick-up) por diferencia de peso.



**Figura 20. Foulard horizontal empleado en la aplicación por impregnación**

### **2.1.2. Tratamientos posteriores**

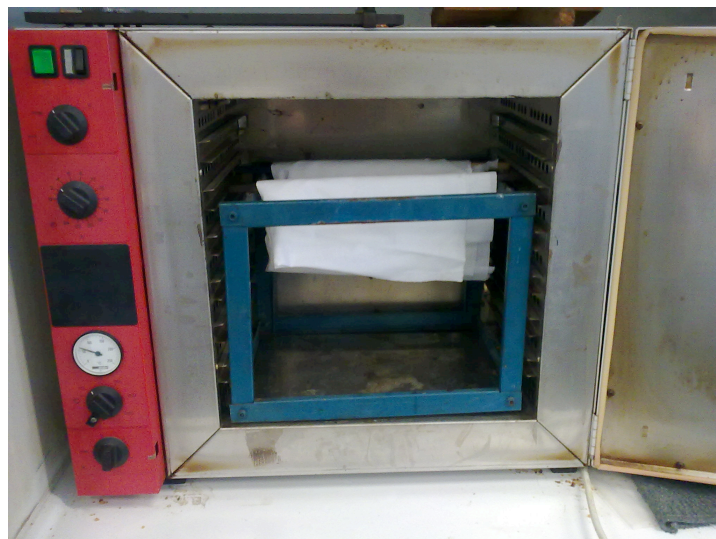
Tras aplicar el producto al tejido, se precisa de un tratamiento posterior de activación térmica, basado en el secado y posterior curado.

El secado se realiza a una temperatura de 85°C en un secadero horizontal de infrarrojos (Screen Printing Engineering TD-20), hasta que quede totalmente seco. Seguidamente se emplea una estufa de convección estufa de convección por aire forzado (WTC Binder 030), para trabajar a temperaturas superiores, en fase de curado. Esta fase es necesaria para que se produzca la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilos de la celulosa y los grupos carboxilos de los ácidos policarboxílicos [65].





**Figura 21. Secadero de infrarrojos horizontal**



**Figura 22. Estufa de aire forzado**

#### **2.1.2.1. Aplicación de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ mediante pulverizado**

Todos los tratamientos realizados en la investigación se realizan mediante impregnación por fulardado excepto la aplicación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en el apartado IV.2.2, ya que en este apartado se estudia la influencia del sistema de aplicación de las nanopartículas al comparar la cantidad de partículas depositadas sobre las fibras mediante la técnica SEM-EDX de las muestras tratadas mediante

fulardado y mediante pulverizado. La aplicación mediante pulverizado solo se realiza por el derecho del tejido (210 g/m<sup>2</sup>).

### 2.1.3. Composición del baño de aplicación y parámetros de proceso

La presente investigación se divide en varios estudios, en cada uno de ellos se varían los agentes de entrecruzamiento utilizados, las concentraciones de los productos, y la temperatura de curado posterior. Quedan constantes:

- Temperatura de secado: 85°C
- Tiempo de secado: 4 min
- Tiempo de curado: 2 min

En la siguiente tabla se muestran la composición de cada uno de los baños estudiados y los parámetros aplicados en cada uno de los estudios realizados:

**Tabla 12.- Formulación del baño de aplicación y temperatura de curado o polimerización utilizados en cada uno de los estudios**

#### IV.1 Estudio de entrecruzamiento de diversos agentes para fibras de algodón

##### IV.1.1 Influencia del ácido policarboxílico y temperatura de curado utilizado en la pérdida de grado de blancura del tejido

|                                 |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
|                                 | Ácido cítrico                        |
|                                 | Ácido maleico                        |
| Ácidos Policarboxílicos         | Ácido succínico                      |
|                                 | Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico |
| Catalizador                     | Hipofosfito sódico                   |
| Concentración ácido (g/L)       | 8, 4                                 |
| Concentración catalizador (g/L) | 2,4                                  |
| Temperatura de curado (°C)      | 140,150,160,170,180,190,200          |

*IV.1.2 Estudio del proceso y formulación óptima*

|                                 |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Ácidos Policarboxílicos         | Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico |
| Catalizador                     | Hipofosfito sódico                   |
| Concentración ácido (g/L)       | 80,60,40,20                          |
| Concentración catalizador (g/L) | 40,30,20,10                          |
| Temperatura de curado (°C)      | 160,180,200                          |

*IV.1.3 Influencia del gramaje*

|                                 |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Ácidos Policarboxílicos         | Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico |
| Catalizador                     | Hipofosfito sódico                   |
| Concentración ácido (g/L)       | 80                                   |
| Concentración catalizador (g/L) | 40                                   |
| Temperatura de curado (°C)      | 180                                  |

*IV.1.4 Comparación agentes de entrecruzamiento*

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Agentes de entrecruzamiento     | Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico<br>Fixapret CL                                |
| Catalizador                     | Hipofosfito sódico<br>Cloruro de magnesio  |
| Concentración agente (g/L)      | 80,60,40,20  |
| Concentración catalizador (g/L) | 40,30,20,10 (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )// 16, 12, 8, 4(MgCl <sub>2</sub> ) |
| Temperatura de curado (°C)      | 180  |

**IV.2 Funcionalización del tejido de algodón***IV.2.2 Influencia del sistema de aplicación en tratamiento con nanopartículas TiO<sub>2</sub>*

|                    |   |
|--------------------|---|
| Agentes de anclaje | Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico<br>Resina acrílica (STK-100) |
| Catalizador        | Hipofosfito sódico (baño con BTCA)                                |

---

|                                       |                                   |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Concentración agente de anclaje (g/L) | 80 (BTCA)<br>5 (Resina STK-100)   |
| Concentración catalizador (g/L)       | 40 (baño con BTCA)                |
| Partículas                            | TiO <sub>2</sub>                  |
| Concentración partículas (g/L)        | 2                                 |
| Temperatura de curado (°C)            | 180 (muestra tratada con BTCA)    |
| Temperatura de polimerización (°C)    | 110 (muestra tratada con STK-100) |

---

#### IV.2.3 Funcionalización del tejido mediante la aplicación de partículas

---

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Agentes de anclaje                    | Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico<br>Resina acrílica (STK-100)    |
| Catalizador                           | Hipofosfito sódico (baño con BTCA)                                   |
| Concentración agente de anclaje (g/L) | 80 (BTCA)<br>5 (Resina STK-100)                                      |
| Concentración catalizador (g/L)       | 40 (baño con BTCA)   |
| Partículas                            | TiO <sub>2</sub><br>Silicatos TPB3<br>Silicato TPB40<br>MKSF<br>MK10 |
| Concentración partículas (g/L)        | 2  |
| Temperatura de curado (°C)            | 180 (muestra tratada con BTCA)                                       |
| Temperatura de polimerización (°C)    | 110 (muestra tratada con STK-100)                                    |

---

## 2.2. Técnicas instrumentales y analíticas

### 2.2.1. Determinación del gramaje de los tejidos

El gramaje de los dos sustratos textiles utilizados es uno de los parámetros objeto de estudio, ya que puede influir en la mayor o menor eficacia del proceso de entrecruzamiento y a sí mismo, en conseguir mejor efecto antiarruga o acabado fácil cuidado.

Para determinar el gramaje del tejido se ha utilizado un Cortador de Probetas para muestras de Gramaje (Antonio Brustio S.R.L.), siguiendo la norma UNE-EN ISO 12127 (1998): Textiles. Tejidos. Determinación de la masa por unidad de superficie de muestras pequeñas.

El procedimiento consiste en cortar distintas probetas del tejido objeto de determinación mediante el cortador de probetas que se observa en la *figura 23*, estas probetas tendrán una superficie de  $100 \text{ cm}^2$ , una vez cortadas se pesan y se expresa el resultado en gramos por metro cuadrado. Cabe destacar que los tejidos durante el corte deben estar relajados.



Figura 23. Cortador probetas, determinación del gramaje

### 2.2.2. Determinación del grado de blancura de los tejidos

Un espectrofotómetro es un instrumento que sirve para medir, en función de la longitud de onda, la relación entre valores de una misma magnitud fotométrica relativos a dos haces de radiaciones electromagnéticas (REM), comúnmente denominado Luz, facilitando la identificación, calificación y cuantificación de su energía. Cuando la luz atraviesa una sustancia, parte de la energía es absorbida. El color de las sustancias se debe a que estas absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre ellas, y sólo vemos aquellas longitudes de onda que no fueron absorbidas.

El funcionamiento de un espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. Lo más usual es que los datos se recojan en 31 intervalos de longitudes de onda (los cortes van de 400 nm, 410 nm, 420 nm... 700 nm). Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda. El instrumento se calibra con una muestra o placa blanca cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con una superficie de reflexión difusa perfecta. La reflectancia de una muestra se expresa como una fracción entre 0 y 1, o como un porcentaje entre 0 y 100.



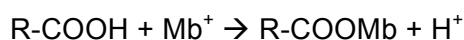
Figura 24. Espectrofotómetro de reflexión MINOLTA 3600d

Con el objeto de comparar mediciones del grado de blancura de forma objetiva se ha utilizado un espectrofotómetro de reflexión MINOLTA CM-3600d siguiendo especificaciones establecidas en las normas UNE-EN ISO 105 J01:1997 "Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J01: Principios generales para la medición del color de superficies" y UNE-EN ISO 105 J02:1997 "Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J02: Determinación instrumental del grado de blanco relativo".

La geometría instrumental fue d/8, con exclusión del componente especular. El área de observación era de 25,4 mm de diámetro. La energía ultravioleta estaba incluida. Las medidas se realizaron con el observador patrón CIE-Lab 10° y el iluminante estándar D65 para el intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm.

### 2.2.3. Método azul de metileno

Para la determinación de los grupos carboxilo libres presentes en el tejido de algodón tratado, se ha utilizado el método azul de metileno descrito por Davidson [250], basado en un intercambio de iones esquematizado en la siguiente reacción:



Donde Mb<sup>+</sup> es el catión de azul de metileno.

Esta reacción depende de la concentración de azul de metileno, del pH y de otros cationes eventualmente presentes en la solución que pueden entrar en competición con los cationes de azul de metileno. El pH final es necesario para obtener una neutralización completa de los grupos hidroxilo, así como para evitar las interacciones debidas a posibles grupos carbonilo, debe estar alrededor de 8. Es pues indispensable utilizar una solución tampón, lo que inevitablemente comporta la presencia de cationes suplementarios que pueden entrar en competición, como se ha comentado, con los del azul de metileno. No obstante, la afinidad de los cationes del colorante por los carboxilos celulósicos es mayor que la de muchos otros cationes (por ejemplo el sodio). En todo caso el efecto puede ser evitado realizando un lavado previo del tejido con ácido clorhídrico.

Existen otros métodos para la determinación de grupos carboxilo, pero presentan el inconveniente de la interferencia producida por los grupos carbonilo, lo cual no ocurre con el método azul de metileno [251, 252].

Davidson determinó las condiciones operatorias con el fin de tener una estricta equivalencia entre la absorción de azul de metileno y el contenido de grupos carboxilo. Estas condiciones son determinadas al 50% del consumo de una mezcla de solución de azul de metileno 0,2mM, de barbital (ácido 5-5 dietilbarbitúrico) 0,625 mM y de sosa 0,4 mM. Las concentraciones de azul de metileno de determinan en el espectrofotómetro de absorbancia a 640 nm.

Los reactivos a utilizar son los siguientes:

- Hidróxido sódico (NaOH)
- Barbital ( $C_8H_{12}N_2O_3$ )
- Ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N
- Azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ )

#### 2.2.3.1. Preparación de los reactivos y soluciones patrón

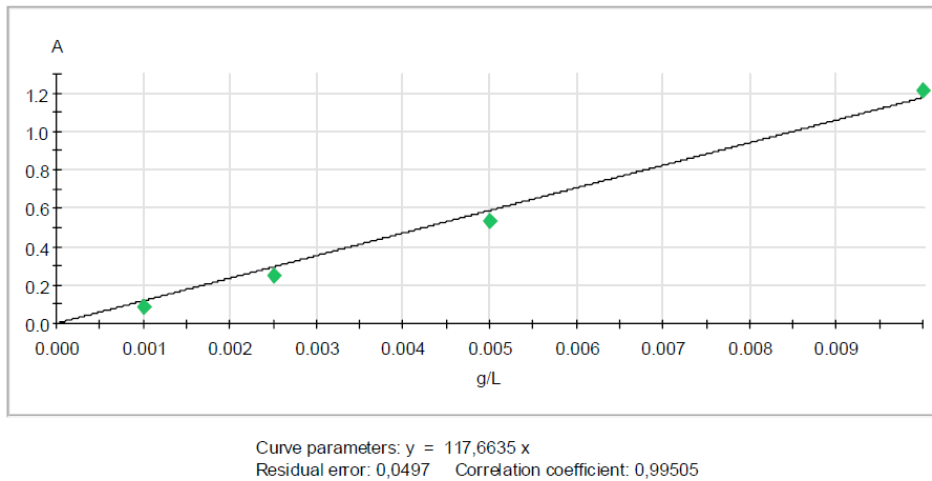
- Solución de sosa 2M: En un matraz aforado de un litro, disolver 81,63 g de perlas de NaOH en agua destilada, obteniendo de esta manera una solución de sosa 2M.
- Solución Tampón\*: Se prepara una solución tampón 0,0625 M, para ello la solución madre deberá diluirse 100 veces antes de su utilización para realizar la curva de calibrado. En la preparación de la solución de azul de metileno, se utiliza la solución patrón madre, ya que junto con el azul de metileno, 10 mL de solución tampón madre se enrasa a 1L ( se realiza la disolución para tener la molaridad 0,625 mM). Lo mismo ocurre con la disolución de sosa, que para el experimento debe ser 0,4 mM; al poner 20 mL de una solución de sosa 2 M enrasadas a 1L, y posteriormente añadir 10 mL de esta solución en la solución azul de metileno, la molaridad final de la sosa es de 0,4mM.



- Entonces para la preparación de la disolución tampón madre , en un matraz aforado de 1L se adicionan 900 mL de agua destilada y 11,51 g de barbital junto con 20 mL de sosa 2M que ayudará a la disolución del barbital. Agitar hasta observar una completa disolución. Enrasar a 1L con agua destilada. Se obtiene así una solución tampón 0,0625 M.
- Solución azul de metileno 0,2 mM: disolver 0,078 g. de azul de metileno (82% de pureza) en 200 mL de agua destilada. Añadir 10 mL de solución tampón madre\*. Introducir en un matraz aforado de 1 L y enrasar con agua destilada. Comprobar que el pH de la disolución es aproximadamente 8,6.
- Solución patrón: se preparan 4 disoluciones patrón a concentraciones conocidas de azul de metileno (0,001 g/L, 0,0025 g/L, 0,005 g/L y 0,01 g/L) de la disolución tampón.

#### 2.2.3.2. Procedimiento

1. Se determina el peso seco de los tejidos (2 g)
2. Se lava la muestra con 250 mL de HCl 0,1 N y seguidamente con 750 mL de agua destilada.
3. Secar la muestra a 50°C durante 5 h. y volver a pesar.
4. En un matraz de 200 mL se adiciona la muestra junto con 50 mL de solución azul de metileno 0,2 mM, se agita bien hasta observar la completa impregnación del tejido, se tapa y se guarda en la oscuridad durante 20 horas.
5. Se filtra el tejido y se recoge el baño filtrado.
6. Se toman 4 ml de este filtrado y se introducen en un matraz aforado de 100 ml y se enrasa con la solución tampón\* (0,625 mM), ya que para entrar en la recta de calibrado de ha de diluir 25 veces la muestra a ser analizada.
7. Antes de la medición de la muestra problema, se realiza la recta de calibrado (figura 25) con las soluciones patrón previamente preparadas.



**Figura 25. Recta de calibrado a 640 nm.**

Para obtener el resultado de la absorbancia de todas las muestras, tanto las problema como las patrón, se ha utilizado un espectrofotómetro modelo Genesis 10 UV de la casa Thermo Scientific.



**Figura 26. Espectrofotómetro modelo Genesis 10 UV**

### 2.2.3.3. Cálculos

El cálculo del contenido de grupos carboxilo expresado en milimoles por 100 g de tejido, se realiza mediante la siguiente ecuación (1):

$$\text{Grupos carboxilo} = \frac{(c - c') \cdot 0,05 \cdot 100}{p} \quad (1)$$

Donde  $c$  es la concentración inicial de azul de metileno y  $c'$  después de la reacción,  $0,05$  son los litros de solución de azul de metileno añadidos,  $p$  peso de la muestra.

### 2.2.4. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Con esta técnica se puede llegar a valorar el grado de reticulación de la celulosa con el agente de entrecruzamiento utilizado, así como conocer la existencia de grupos carboxilo libres en el tejido.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma.

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio ( $4.000-600\text{cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo cercano, que proporciona la posibilidad de convertir esta técnica en una técnica cuantitativa. La técnica de transformada de Fourier supuso una revolución en la espectroscopia en general y particularmente en este tipo de espectroscopia, permitiendo la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

Se trata de una técnica no destructiva. En el modo ATR las muestras no necesitan ninguna preparación aunque deben cumplir algunos requisitos. La utilización

del accesorio de ATR Golden Gate con cristal de diamante permite la obtención de espectros de ATR de materiales poco usuales en esta técnica, como por ejemplo sólidos pulverulentos, espumas, fibras, etc. En el caso del modo de trabajo de transmisión, las muestras sólidas deben mezclarse con KBr y molerse antes de conformarse en forma de pastilla. En estos momentos es posible el análisis de muestras líquidas y sólidas tanto por ATR como por transmisión.

Los SS.TT.I de la Universidad de Alicante disponen de un espectrómetro BRUKER IFS 66, capaz de trabajar con una resolución de hasta  $1\text{ cm}^{-1}$ . Dispone de una fuente de IR medio (tipo) con un rango de trabajo entre  $9.000\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ . La utilización de un divisor de haz de KBr y un detector DLaTGS limita la obtención de espectros de calidad al rango  $7.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , aunque existe la posibilidad de aumentar este rango hasta los  $200\text{ cm}^{-1}$  con la utilización de distintos divisores de haz.



**Figura 27. Espectrómetro**

### **2.2.5. Modificación de las propiedades del algodón**

Para valorar el acabado anti-arruga, se ensaya el tejido de algodón tratado mediante la medida del ángulo remanente de la arruga y la rigidez a la flexión. Estos ensayos se realizarán para obtener la formulación y procedimiento óptimos.

Por lo contrario al modificar la estructura propia de la celulosa mediante la reacción de esterificación, se acortan las cadenas poliméricas pudiendo ocasionar una pérdida de resistencia a la tracción. Es por ello que se ensaya la resistencia de tracción de los tejidos tratados con BTCA y Fixapret CL.

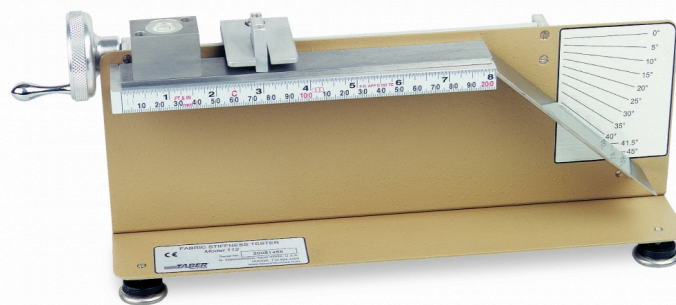
### 2.2.5.1. Rigidez a la flexión

Se ha determinado la rigidez a la flexión de los tejidos siguiendo la norma UNE 40-392-79. La norma se fundamenta en que si una tira del tejido se retiene por un extremo, en posición horizontal y se deja libre o en voladizo por el otro, debido al propio peso del tejido, éste se flexa o se dobla, aumentando dicho doblado al aumentar la longitud del voladizo.

Esta norma se basa en determinar la longitud necesaria de tejido en voladizo, para que la flexión o doblado del extremo libre forme un ángulo fijo, con respecto un plano horizontal.

El procedimiento es el siguiente:

Se cortan 4 muestras de 25 x 150 mm, en su sentido urdimbre y trama. Se coloca la muestra sobre la plataforma del aparato descrito por la norma (figura 28), y se hace deslizar el tejido y la regla hacia la derecha, cuando el extremo de la probeta coincide con la línea (con un ángulo de  $41^{\circ}31'$ )



**Figura 28. Aparato descrito por norma para la determinación de la rigidez a la flexión de un tejido**

Para la obtención de los resultados se determinarán los siguientes parámetros:

- Longitud de curvatura (c):  $c = L/2$
- Rigidez de flexión:  $R = 0,1 \cdot c^3 \cdot P$

En donde:

L: Longitud de voladizo expresado en cm de regla y tejido desplazados.

P: Peso por metro cuadrado de tejido

R: Rigidez de flexión en mg por cm

Por lo que se obtiene como resultados la rigidez en sentido trama ( $R_t$ ), la rigidez en sentido urdimbre ( $R_u$ ) y la rigidez media ( $R_m$ ), calculada como media geométrica de  $R_t$  y  $R_u$ .

#### **2.2.5.2. Capacidad al desarrugado del tejido**

Para determinar la capacidad que posee el tejido al desarrugado el ensayo se realiza de acuerdo con la norma UNE EN 22313 "*Determinación de la capacidad al desarrugado de una probeta de tejido plegada horizontalmente, por la medida del ángulo remanente de la arruga*".

El procedimiento es el siguiente, se cortan 20 muestras rectangulares del tejido a ensayar de 40 mm de longitud y 15 mm de ancho, la mitad en sentido trama y la otra mitad en sentido urdimbre. Se toman 5 muestras y se dobla un extremo de la probeta con el otro y se mantienen en esta posición hasta colocar una carga de 10 N sobre las mismas durante 5 minutos. Seguidamente se mide el ángulo remanente obtenido a los 5 min de haber dejado de aplicar la carga. Se vuelve a repetir el procedimiento ya que la mitad de las probetas se pliegan haz sobre haz y la otra mitad envés contra envés.

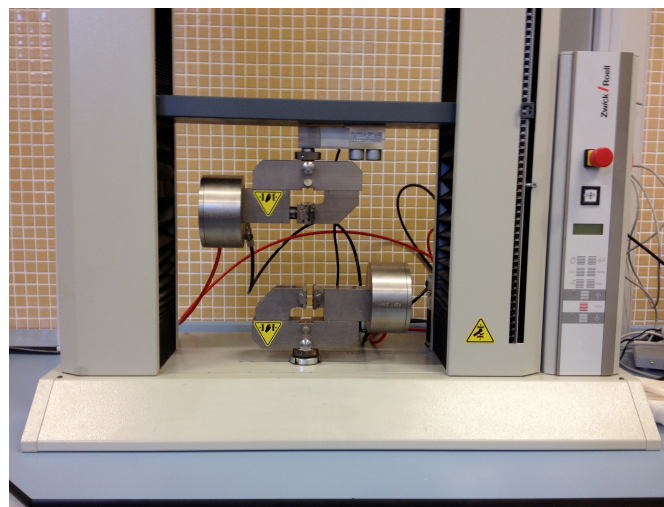
Hasta obtener el valor medio correspondiente a los casos siguientes:

- Arruga a través del sentido urdimbre
  - Haz sobre haz
  - Envés sobre envés
- Arruga a través del sentido transversal
  - Haz sobre haz

- Envés sobre envés

### 2.2.5.3. Resistencia a la tracción

Para determinar la resistencia a la tracción de los tejidos, se realiza el ensayo mediante el dinamómetro Zwick/Roell Z005 siguiendo el procedimiento indicado por la norma UNE EN ISO 13934-1. Esta norma especifica un procedimiento para determinar la fuerza máxima y alargamiento a la fuerza máxima de los tejidos ensayados.



**Figura 29. Dinamómetro Zwick/Roel Z005**

Para cada material se ensayaran 5 muestras en sentido urdimbre y 5 muestras en sentido trama. La anchura de cada probeta es de 50 mm y su longitud debe de permitir una longitud de ensayo de 200 mm.

Ensayo: se fija la probeta en las mordazas. Se pone en marcha el dinamómetro con una velocidad constante definida en la norma según las características de la probeta y aplicando la pretensión oportuna en cada caso, poniendo en movimiento una de las mordazas (pinza móvil) y se continúa hasta que rompe la probeta.

### 2.2.6. Microscopio electrónico de barrido

El Microscopio electrónico de barrido (o SEM, de *Scanning Electron Microscopy*), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras [253].

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra, recubierta previamente por una capa de metal delgado, y mediante un detector apropiado para registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 V. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.



### 2.2.6.1. Microscopio electrónico de barrido con detector de electrones secundarios

Para caracterizar los sustratos textiles, visualizar las micro y nanopartículas depositadas sobre las fibras de algodón y poder observar la posible pérdida de éstas por la acción del lavado. Se utiliza el microscopio electrónico de barrido Phenom microscope (Fei Company, Oregon, USA). mostrado en la figura 32.



**Figura 30. Microscopio electrónico de barrido Phenom Microscope (FEI Company)**

Previamente las muestras han sido recubiertas con una capa de oro y paladio con la finalidad de transformarlas en conductoras utilizando el Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 (Quorum Technologies Ltd., EastSussex, UK).

La capa de oro depositada en condiciones de vacío es de 5-7 nm. Las muestras analizadas eran de dimensiones 4 x 4 mm aproximadamente, y el análisis siempre se ha realizado por el haz del tejido.



**Figura 31. Sputter Coater EMITECH mod. SC7620**

#### **2.2.6.2. El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo**

Para la caracterización de micro y nano-partículas de silicatos se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, el cual permite la visualización y toma de imágenes a grandes resoluciones y ampliaciones.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM (Microscopio electrónico de barrido) el cual es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en

especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

El equipo utilizado es el modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS del Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València (UPV). Las muestras se han analizado utilizando 1 kV, al trabajar a tan bajo potencial no ha sido necesario el recubrimiento con oro o paladio.



**Figura 32. Imagen del Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) del Servicio de Microscopía de la UPV**

### 2.2.6.3. Microscopio electrónico de barrido con detector de rayos X

Como se ha comentado anteriormente, el microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles.

La utilización de un detector de electrones secundarios (SE) ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie examinada. Es la señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución.

En cambio, si se utiliza un microscopio con detector de rayos X (EDS) además de obtener la imagen de la superficie de la muestra analizada, aunque a menor resolución, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

Para poder cuantificar la cantidad de micro y nanopartículas adheridas al tejido de algodón y poder así comparar distintos tratamientos así como el comportamiento de éste ante el proceso de lavado, se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 con sistema de microanálisis de rayos X Link-Oxford-Isis. Equipo perteneciente al servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València.

Para realizar el análisis se ha utilizado un voltaje de 10 KeV. Las muestras se han recubierto previamente con una capa nanométrica de grafito, con el fin de tratar la muestra para que sea conductora y que este recubrimiento no interfiera en el análisis.



**Figura 33. Microscopio electrónico Campus de Vera**

## **2.3. Ensayos de uso y mantenimiento. Vida útil**

Este ensayo solamente se realiza en la fase de funcionalización del tejido (apartado IV.3), por el evalúa la durabilidad de las micro y nanopartículas sobre el tejido. La mayor durabilidad de las partículas sobre los sustratos textiles aumentará el atractivo del productivo final, y permitirá conservar la funcionalidad del tejido y mantener sus propiedades. Uno de los objetivos de la investigación es funcionalizar el tejido de algodón mediante la aplicación de determinadas nanopartículas, pero a su vez éstos deben presentar una elevada vida útil después de someterlos a ensayos de uso y mantenimiento como son los ciclos de lavado sucesivos.

### **2.3.1. Ensayos de resistencia al lavado**

Las muestras han sido sometidas a ensayos de resistencia al lavado en húmedo siguiendo la norma *UNE – EN ISO 105-C10 (2008)*. Solidez del color al lavado con jabón o con jabón y sosa, con el fin de evaluar y determinar la efectividad de cada uno de los ligantes utilizados objeto de estudio.

Las muestras que contienen las partículas se han cosido por sus dos lados cortos a dos tejidos testigos estándar, testigos estándar de algodón y lana para el tejido de algodón, formando en ambos casos una probeta compuesta con estructura similar a la de un “sándwich”.

Los lavados se han realizado en el Linitest (de Hannau) a una temperatura de 40°C durante 30 minutos, relación de baño Rb 1/50, empleando la correspondiente disolución de detergente especificado en la norma.

Después de cada lavado se han descosido por uno de los dos lados las muestras de los tejidos testigo, de modo que las partes de la probeta estuvieran en contacto solamente por la costura, y se han secado en una estufa de aire forzado (WTC Binder 030) a una temperatura de 60°C.



**Figura 34. Linitest, realización lavados**





**Figura 35. Estufa aire forzado, ensayos resistencia al lavado**

### **2.3.2. Métodos para evaluar la funcionalización del tejido**

Uno de los objetivos de la segunda fase del trabajo es evaluar la función de protección ultravioleta y desprendimiento de iones negativos de los tejidos tratados, así como evaluar el comportamiento una vez se hayan sometido a diversos ciclos de lavado. A continuación se describen los procedimientos y métodos utilizados.

#### **2.3.2.1. Determinación espectrofotométrica del UPF**

La técnica espectrofotométrica se basa en la medida de la transmisión de la radiación ultravioleta a través del tejido, que se cuantifica mediante un espectrofotómetro debidamente adaptado. La objetividad y reproducibilidad del método es muy elevada [254].

Para la realización de este tipo de estudios se emplea un espectrofotómetro que consta de los siguientes elementos. En primer lugar se encuentra la fuente de radiación UV que proporciona radiación UV a través de la gama de longitud de onda de 290 a 400 nm, una esfera integradora que disponga de aberturas totales que no representen más del 10% de la superficie esférica interna siendo esta de un material mate reflectante, y un monocromador adecuado para realizar mediciones con una

anchura de banda espectral de 5nm en la región de longitud de onda que emite la fuente de radiación. También es necesario un filtro de luz UV que transmita de forma significativa solo a longitudes de onda inferiores a 400 nm y un portaprobetas para sujetar la probeta en el plano y sin tensión [255].

Con el fin de obtener la transmitancia del tejido se irradia la muestra con radiación ultravioleta y se mide la cantidad de esta radiación que se transmite a través del tejido. Cuando un haz de luz incide sobre una muestra textil, una parte de la radiación es reflejada, otra parte es absorbida por el material y el resto lo atraviesa y se transmite de forma difusa.

#### *Sistema de evaluación del UPF*

Se emplean una lámpara de emisión de luz UV, una sonda captadora y una caja completamente opaca. La metodología del sistema alternativo de medición a la espectrofotometría consiste en irradiar la muestra mediante una lámpara ultravioleta a diferentes longitudes de onda.

Se interpone la muestra entre el detector y la fuente emisora colocando la probeta sobre la sonda y la transmitancia que llega al sensor es medida de forma que indica la cantidad de irradiancia que el tejido no es capaz de bloquear.

#### *Lámpara de emisión UV*

En primer lugar se va a describir la lámpara de emisión UV. Esta lámpara es una lámpara horizontal, en la que se encuentra instalado un tubo de emisión de luz UV. Además posee un filtro de luz UV que minimiza la interferencia de luz blanca que le permite detectar fácilmente la fluorescencia débil. Además los tubos de emisión de luz UV pueden intercambiarse, por lo que únicamente intercambiándolos se pueden conseguir diferentes longitudes de onda de emisión. Por lo tanto la lámpara permite emitir radiación en las zonas del ultravioleta A y B. Las longitudes de onda a las que emite la lámpara son 312 nm (UVB) y 365 nm (UVA).

La lámpara se encuentra soportada por una base con una garra de modo que la dirección de la radiación sea descendiente incidiendo perpendicularmente sobre la probeta.



Los tubos de radiación ultravioleta emiten a una longitud de onda determinada y es por esto que deben cambiarse como se observa en la siguiente ilustración, para conseguir mediciones de irradiancia de ultravioleta A y B.



**Figura 36. Lámpara y tubos de radiación ultravioleta A y B**

#### *Sonda detectora*

La sonda captadora de luz UV se encuentra en la base de soporte de la lámpara ultravioleta por lo que toda la radiación incidente será captada por la sonda. La sonda va conectada al equipo Delta y éste conectado a un ordenador para el procesamiento de los datos. Además, al aparato HD 2102.2, se le pueden acoplar sondas de medición de luminancia, iluminancia, irradiancia o PAR, pero para este estudio se emplearán las sondas de captación de ultravioleta A y B. El área de detección de la sonda es de  $1 \text{ cm}^2$ , siendo aproximadamente 100 veces superior al área de detección del espectrofotómetro.

Por último todo este sistema queda cerrado en una caja completamente opaca para evitar que existan interferencias lumínicas del medio en la toma de las mediciones. Aunque la cantidad de radiación ultravioleta del medio que incide sobre la sonda es ínfima, la medición del ultravioleta A se puede ver ligeramente afectada por el medio ya que se encuentra cerca del espectro visible.

### 2.3.2.2. Método operativo

El método operativo seguido para realizar los ensayos en el laboratorio es bastante sencillo [256-259].

En primer lugar se deben preparar las probetas ajustándolas a las especificaciones consideradas. De esta forma, las probetas tendrán un tamaño de 10x10cm ya que es el área que cubre perfectamente el detector. Una vez se han preparado las muestras, se procede a realizar la medición. Para ello la probeta de tejido se superpone en la sonda captadora de modo que toda la radiación que llega a la sonda, primeramente debe pasar por el tejido.

La sonda se coloca siempre en la misma posición sobre la base de la lámpara de modo que las condiciones siempre son idénticas.

A continuación se enciende la lámpara ultravioleta con el tubo de radiación deseada, y una vez se haya superpuesto la probeta se procede a colocar la caja opaca.



**Figura 37.** Lámpara utilizada para la medición del UV A y B con su correspondiente detector.

Las mediciones se van almacenando en el equipo HD 2102.2 y posteriormente serán exportados en formato excel para una mayor comodidad de trabajo en el análisis de los datos. Estas mediciones se realizan a intervalos de 5 segundos y el tiempo total de medición es de 3 minutos por lo que se tendrán un total de 24 mediciones.

### 2.3.2.3. Determinación del UPF

Para la determinación del UPF se sigue la Norma UNE-EN 13758-1, donde se describe que el UPF de cada espécimen se calcula según la fórmula que en este caso quedará modificada ligeramente ya que no se realiza un barrido desde 290 a 400 nm sino que se realizan dos mediciones puntuales a 312 nm que corresponde al ultravioleta B y 365 nm que corresponde al ultravioleta A, de modo que la fórmula del factor de protección ultravioleta queda del siguiente modo:

$$UPF = \frac{E(312) \cdot \mathcal{E}(312) \cdot \Delta(\lambda) + E(365) \cdot \mathcal{E}(365) \cdot \Delta(\lambda)}{E(312) \cdot \mathcal{E}(312) \cdot T(312) \cdot \Delta(\lambda) + E(365) \cdot \mathcal{E}(365) \cdot T(365) \cdot \Delta(\lambda)}$$

Tanto la Irradiancia solar ( $E(I)$ ), como el espectro de la acción eritemal según CIE ( $\epsilon(I)$ ) se obtienen de la Norma UNE-EN 13758-1 donde vienen tabulados los valores para cada longitud de onda.

La transmitancia se determina mediante relación de la irradiancia que es medida mediante el detector y la irradiancia inicial en cada longitud de onda:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Se ha considerado como irradiancia inicial la correspondiente a la irradiancia medida en verano en Albuquerque y que se denomina como irradiancia solar, y se encuentra tabulada en la norma UNE-EN 13758-1.

#### 2.3.2.4. Iómetro

Con el objeto de determinar la cantidad de iones desprendidos del tejido durante un determinado periodo de tiempo, se ha utilizado el iómetro Air Ion Counter modelo COM- 3200Pro de COM System. Este sistema permite cuantificar el número de iones presentes en el aire mediante succión de éste.



**Figura 38. Iómetro COM-3200Pro**

Los datos son adquiridos y representados mediante el programa COM-3200, por el cual queda representada la evolución del número de iones negativos durante un periodo de tiempo, así como la temperatura y humedad del ambiente.

Para facilitar el desprendimiento de iones del tejido, el ensayo se realiza realizando una ligera fricción automática mediante la fijación del tejido sobre un agitador magnético y sobre éste una mosca magnética de 3 cm de longitud. Durante 15 min el tejido se somete a el movimiento de la mosca a 200 rpm.

## **2.4. Diagrama general métodos y técnicas instrumentales**

Una vez descrito todo el procedimiento experimental, en el presente apartado se muestra el diagrama en el cual se indica de forma general las técnicas experimentales utilizadas en cada una de las fases de la investigación, por el que se pueden distinguir dos fases que contienen 4 y 3 sub-fases.

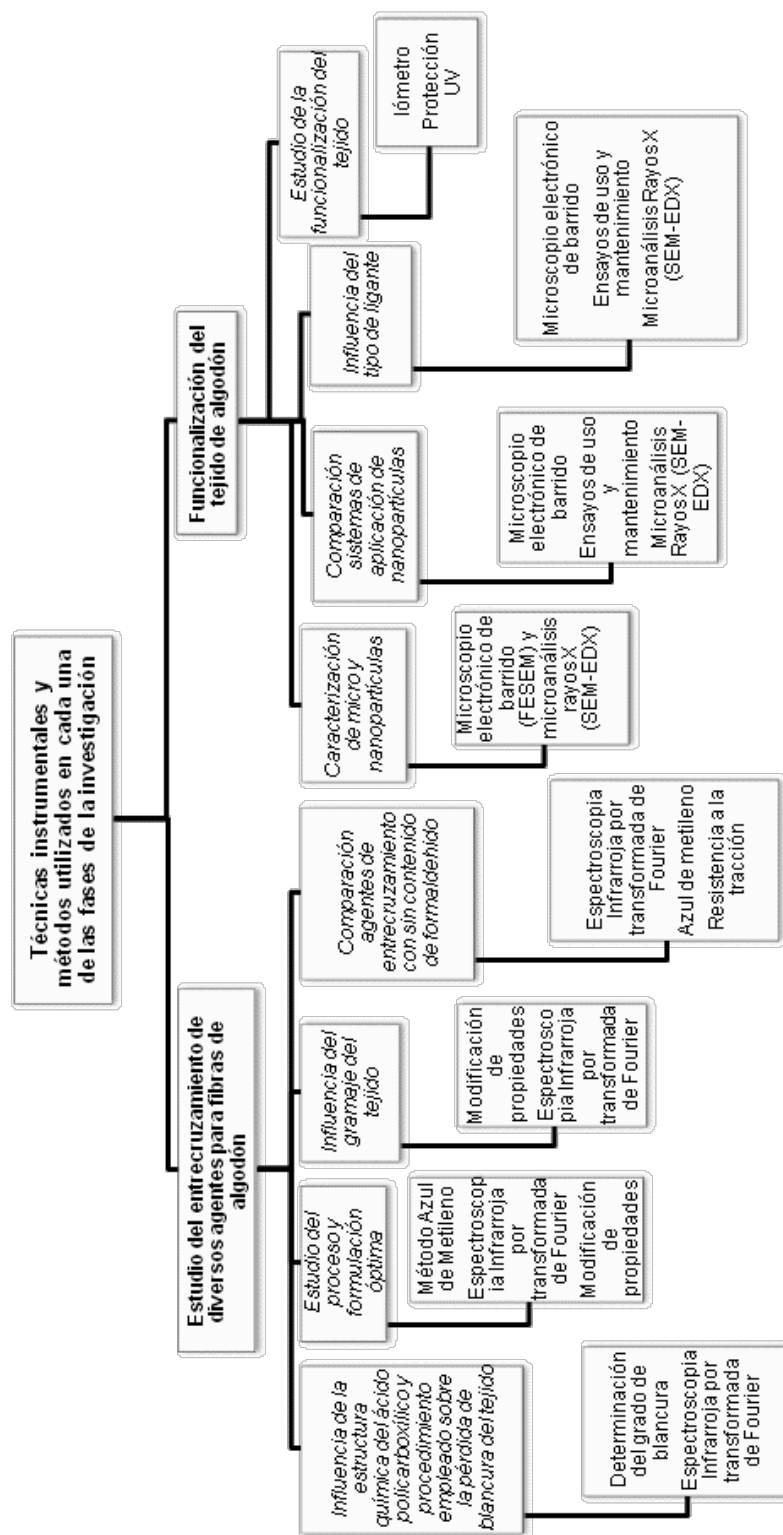


Figura 39. Diagrama general métodos y técnicas instrumentales utilizados durante la investigación

## **IV. Resultados y Discusión**





## **1. Estudio del grado de entrecruzamiento de diversos agentes para fibras de algodón**

Tal y como se ha definido en la parte experimental de la tesis, la realización práctica a nivel de investigación se ha centrado en dos grandes bloques claramente diferenciados. La primera parte estudia el comportamiento de los agentes de entrecruzamiento sobre las fibras celulósicas, concretamente sobre las fibras de algodón. La segunda parte tiene por objetivo optimizar el proceso de funcionalización de las fibras textiles y para ello parte de las conclusiones de la primera parte.

Así pues, centrando éste capítulo en la primera parte de la investigación, se procederá a estudiar el comportamiento de diversos agentes de entrecruzamiento. La aplicación de estos productos implica someter a la fibra a un tratamiento químico combinado con procesos térmicos. Todo ello puede derivar en efectos secundarios sobre la fibra como son el amarilleamiento, pérdida de resistencia a la tracción, etc. Es por ello que el estudio de esta parte se desarrolla con la finalidad de obtener el agente libre de formaldehído que mejores resultados ofrezca.

Una vez valorados los resultados, y ya definido el compuesto que mejor comportamiento ofrece, se realizan una serie de estudios con el fin de poder describir el proceso y cantidades óptimas con el que conseguir una alta efectividad del tratamiento a partir del estudio del grado de entrecruzamiento y de la modificación de propiedades que adquiere el tejido desde el punto de vista de un acabado anti-arruga.

Una de las características que mayor influencia puede presentar en el resultado del tratamiento, es el gramaje del tejido. Es por ello que se comparan los resultados, al realizar el mismo acabado sobre tejidos con distinto peso por metro cuadrado, de modo que se pueda indicar si el tratamiento con el agente seleccionado es efectivo.

Con el propósito de poder corroborar si los resultados del agente de entrecruzamiento libre de formaldehído seleccionado son aceptables, se compara mediante diversas técnicas experimentales los resultados con los obtenidos a partir del tratamiento del tejido de algodón con uno de los agentes más utilizados en el mercado actualmente (DMDHEU).

## **1.1. Influencia de la estructura química del ácido policarboxílico y procedimiento empleado sobre la pérdida de blancura del tejido**

En el presente apartado se presenta un método mediante espectrofotómetro de reflexión por el que poder cuantificar de forma objetiva las variaciones de color que derivan de la aplicación de ácidos policarboxílicos como agentes de entrecruzamiento. Además se determina la influencia de la temperatura de curado aplicada y si el catalizador ejerce alguna influencia en el cambio de color.

Se pretende definir el ácido policarboxílico y el proceso de entrecruzamiento que menor pérdida de blancura ocasione.

A continuación se presentan los resultados para cada uno de los parámetros nombrados. El estudio se ha realizado sobre un tejido de algodón de 115 g/m<sup>2</sup>, cuyas características se han descrito en la tabla 10, referenciado como Co-115.

### **1.1.1. Influencia del ácido policarboxílico**

En el presente estudio se ha tratado el tejido de algodón con distintos ácidos policarboxílicos a distintas concentraciones. Posteriormente se ha evaluado la pérdida de blancura ocasionada por el tratamiento después de el proceso de secado a 85°C.

Los ácidos carboxílicos estudiados como agentes de entrecruzamiento libres de formaldehído son:

- Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA)
- Ácido cítrico (AC)
- Ácido Maleico (AM)
- Ácido succínico (AS)

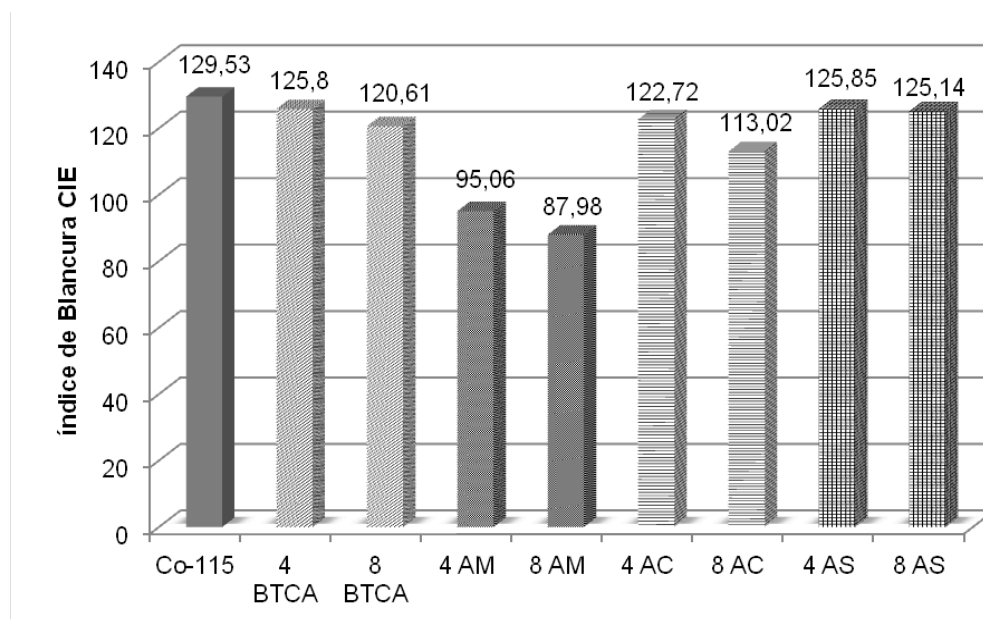
Para poder valorar la influencia del ácido, así como la concentración del mismo utilizada en el baño de aplicación se han utilizado distintas formulaciones. En la tabla 13 se describe el procedimiento seguido y las concentraciones de los ácidos utilizadas.

**Tabla 13.- Formulación y condiciones empleadas para el estudio de la influencia del ácido policarboxílico utilizado.**

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Concentración ácido (g/L)  | 4, 8  |
| Temperatura de secado (°C) | 85    |
| Tiempo de secado (min)     | 4     |
| Pick-up (%)                | 65-75 |

Con el fin de valorar objetivamente la posible pérdida de blancura de los tejidos tratados, se ha estudiado el índice de blancura resultante del análisis de las muestras con el espectrofotómetro de reflexión.

En la figura 40 se representan gráficamente los resultados de índice de blancura obtenidos en cada una de las muestras tratadas y secadas, con el fin de poder establecer comparaciones, también se aportan los resultados de la muestra del tejido sin tratar. Para poder comparar al influencia del ácido policarboxílico en los resultados de las muestras tratadas respecto de la muestra sin tratar, se deberá eliminar otras variables de proceso, para ello los tejidos se han sometido al mismo procedimiento de acabado. Por ello, el tejido sin tratar ha sido impregnado con agua destilada únicamente y posteriormente secado reproduciendo los mismos parámetros que se han utilizado para tratar los tejidos con ácidos policarboxílicos dejando como variable la naturaleza del ácido empleado.



**Figura 40. Representación gráfica del Índice de blancura (CIE) de los tejidos tratados con distintos ácidos después del secado**

Los resultados muestran una pérdida de blancura para cada una de las muestras tratadas y secadas a 85°C, siendo el ácido maleico el que mayor grado de amarilleamiento ocasiona. Cabe destacar que los sustratos tratados con AS y BTCA son los que menor pérdida de blancura producen, siendo las variaciones obtenidas al comparar con la muestra sin tratar no significativas.

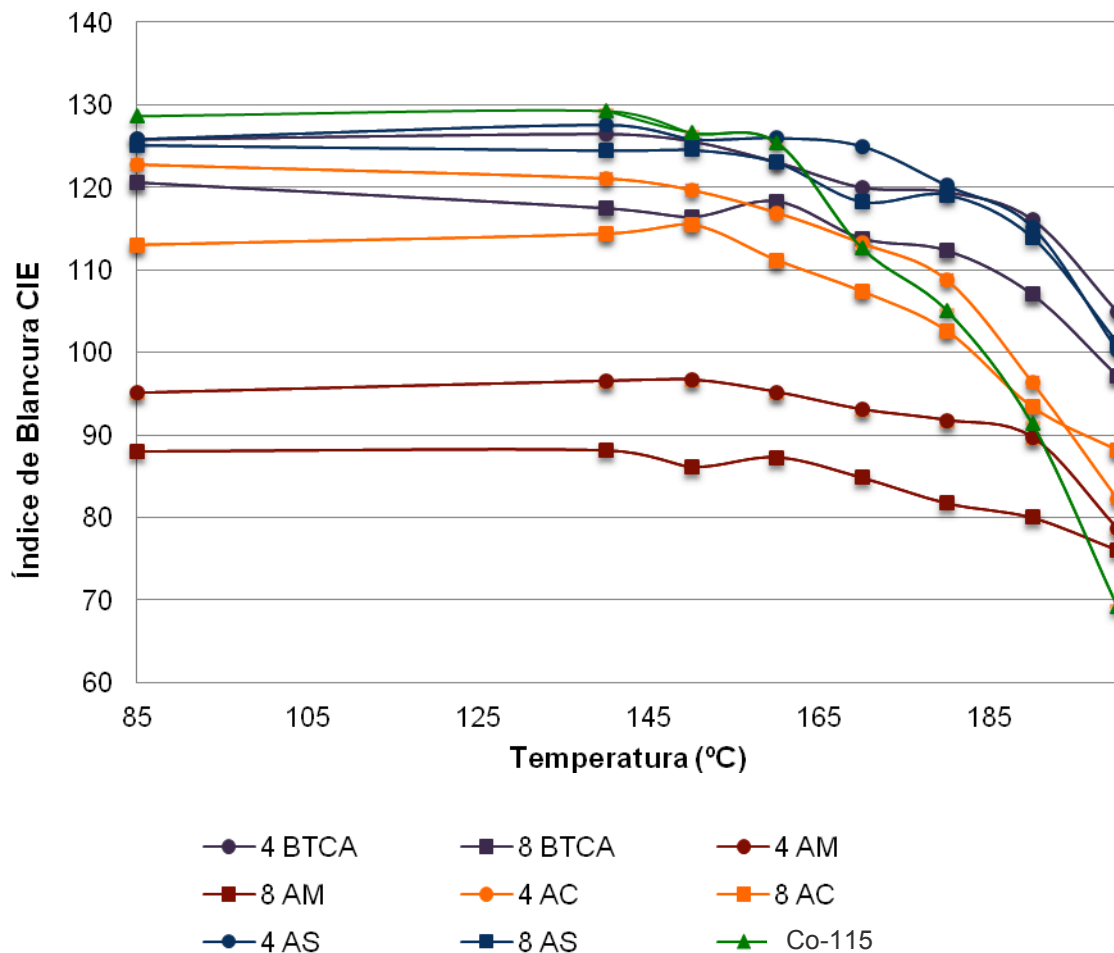
Como cabía esperar, si se compara el índice de blancura de los tejidos tratados utilizando diferentes concentraciones de ácido (4 y 8 g/L), como norma general se observa que a mayor concentración de ácido utilizado mayor modificación de color se produce.

### 1.1.2. Influencia de la temperatura de curado

Como se ha corroborado en varios trabajos reportados, para que se produzca la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilo de la celulosa y los grupos carboxilo del ácido, es necesario someter el tejido a altas temperaturas en un proceso posterior al secado, conocido como el proceso de curado. Este aumento de

temperatura puede agravar el amarilleamiento del tejido, el cual ya ha perdido blancura al ser tratado con los distintos ácidos, aunque, como se ha indicado anteriormente, no todos los tratamientos son iguales observando ácidos policarboxílicos que ocasionan variaciones de color más significativas que otras.

Para poder evaluar la influencia de la temperatura de curado sobre la pérdida de blancura, todas muestras tratadas con distintos ácidos a 4 y 8 g/L de concentración, se han expuesto a 140, 150, 160, 170, 180, 190 y 200° C durante 2 minutos. En la figura 41 se muestra la evolución del grado de blancura al aumentar la temperatura de curado para cada una de las muestras analizadas.

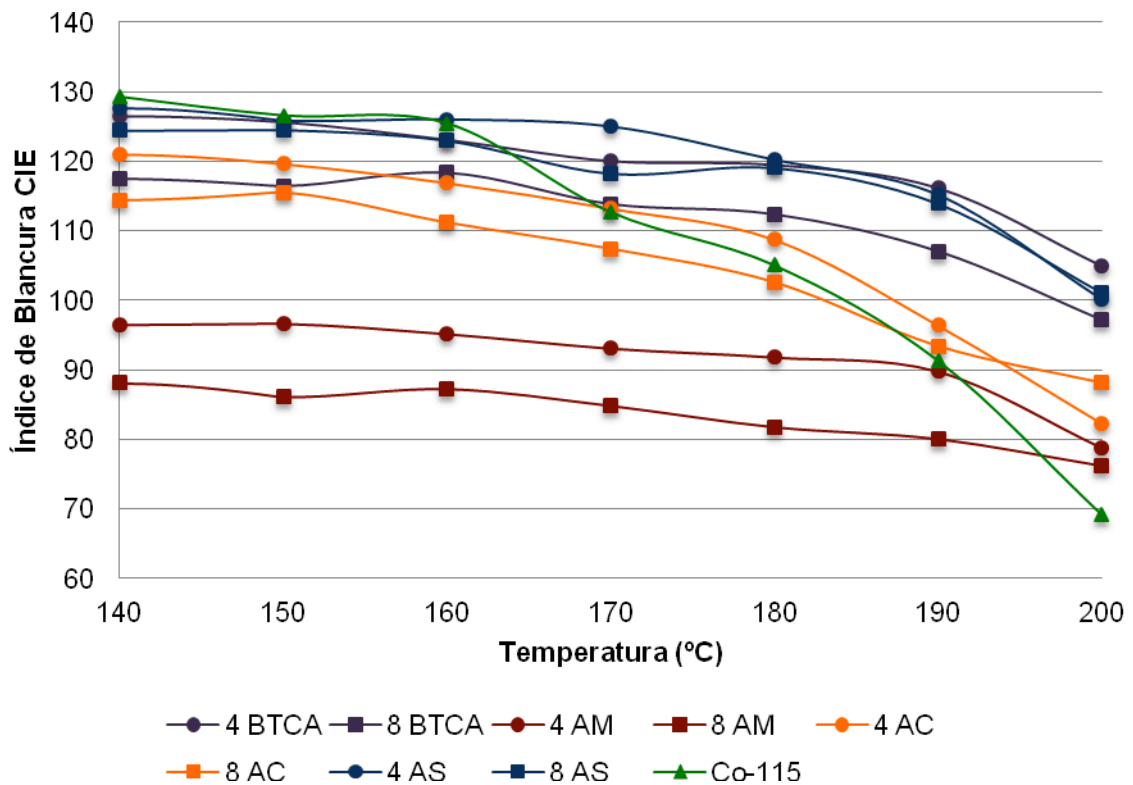


**Figura 41.** Representación gráfica de la evolución del índice de blancura respecto la temperatura empleada en el proceso de curado

A simple vista se observa que las muestras tratadas muestran un

decrecimiento gradual del grado de blancura al aumentar la temperatura de curado, mientras que el tejido sin tratar presenta una evolución de la pérdida del índice de blancura con mayor pendiente, llegando a obtener a los 200° C el peor resultado, este resultado es debido a la degradación de la celulosa por el efecto de las altas temperaturas.

Si se observa el cambio experimentado al tratar la muestra sin realizar el proceso de curado y realizándolo a 140° C, no se aprecia en ningún caso una diferencia significativa, observando que no es hasta realizar el tratamiento de curado a 150° C, o 160° C en algunos casos, donde se observa una mayor pérdida de blancura, siendo mayor a mayor temperatura empleada. Por tanto para poder evaluar el comportamiento de los distintos ácidos respecto la temperatura de curado utilizada, se estudian los resultados mas claramente en la figura 42, acotando el eje de las abcisas del gráfico donde se representa la temperatura de curado aplicada de 140° C a 200° C.



**Figura 42.** Representación gráfica de la evolución del índice de blancura respecto la temperatura empleada en el proceso de curado (140-200°C)

Cuando se centra la atención en la naturaleza del ácido, los resultados coinciden con el comportamiento frente al índice de blancura de los tejidos secados a 85°C de modo que el ácido maleico es el que mayor amarilleamiento presenta al exponer el tejido tratado a altas temperaturas. Siendo los tejidos tratados con BTCA y AS los que menor pérdida de blancura presentan. Como cabía esperar la modificación del Índice de blanco es mayor cuando las muestras se han tratado a 8 g/L respecto de las tratadas a 4 g/L. Sin embargo, se pudo apreciar que el ácido maleico es el que resulta más estable frente al tratamiento térmico por ser el que menos variación experimenta, aunque no se debe obviar el hecho de que es el producto que parte un mayor amarilleamiento inicial.

De la observación de la figura 42 se desprende que en general cualquier tratamiento con ácido provoca un descenso en el Índice de blanco de la muestra tratada incluido el tejido sin tratar. La mayor pérdida en el grado de blanco en el tejido sin tratar, puede deberse a que el algodón presenta grupos hidroxilo libres y por tanto son más accesibles frente a una degradación térmica que la fibra tratada con ácidos policarboxílicos donde parte de los grupos hidroxilo han reaccionado con el ácido y por tanto serían más resistentes a la degradación térmica.

También se podría observar que la variación de color que experimenta el tejido tratado con el ácido maleico (AM) parece ser menor al aparecer dos representaciones con poca pendiente y por tanto aparentemente más estables. Sin embargo, se debe destacar que este comportamiento de estabilidad es para el rango de temperaturas evaluado en la gráfica (140-200° C) y debido a que la pérdida de color ha tenido lugar durante el secado del tejido a temperaturas inferiores.

### **1.1.3. Influencia del catalizador**

La correcta aplicación de los ácidos policarboxílicos precisa de la presencia de un catalizador. Con el fin de poder estudiar la influencia de éste en la modificación del color del tejido, se han utilizado los mismos ácidos policarboxílicos utilizados en el apartado anterior, empleando las mismas concentraciones y procedimiento, pero con la adición de un catalizador en el baño de aplicación.

En la tabla 14 se muestran las formulaciones y condiciones utilizadas en cada tratamiento.

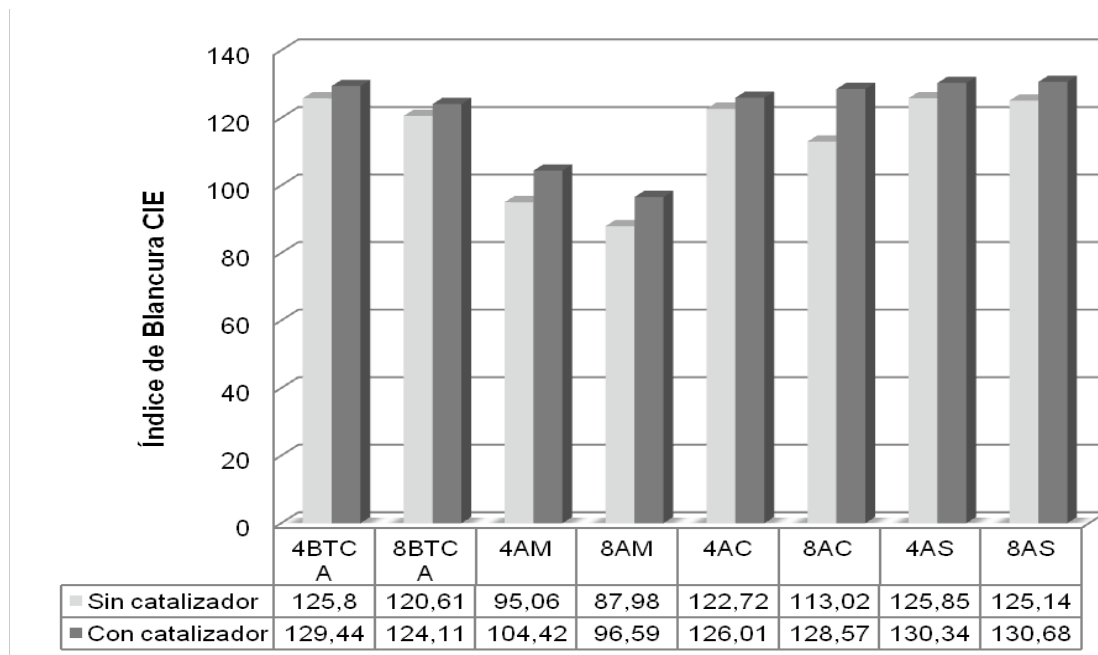
**Tabla 14.- Formulación de los baños de aplicación y condiciones de aplicación para estudiar la influencia del catalizador.**

| Ácidos   | BTCA, AM, AC, AS |
|--|------------------|
| Concentración ácido (g/L)                            | 4, 8             |
| Concentración NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (g/L) | 2, 4             |
| Temperatura de secado (°C)                           | 85               |
| Tiempo de secado (min)                               | 4                |

La evaluación del amarilleamiento originado por el tratamiento de cada uno de los ácidos (BTCA, AM, AC y AS) anteriormente descritos, se ha comparado con los resultados obtenidos al utilizar un catalizador en el baño de aplicación junto cada uno de los ácidos. Como se muestra en la tabla 14, se han comparado también distintas concentraciones, utilizando 2 g/L y 4 g/L de catalizador para concentraciones de 4 y 8 g/L de ácido respectivamente.

El grado de blancura de las muestras tratadas y posteriormente secadas para cada uno de los ácidos carboxílicos con o sin catalizador, se representan en la figura 43.



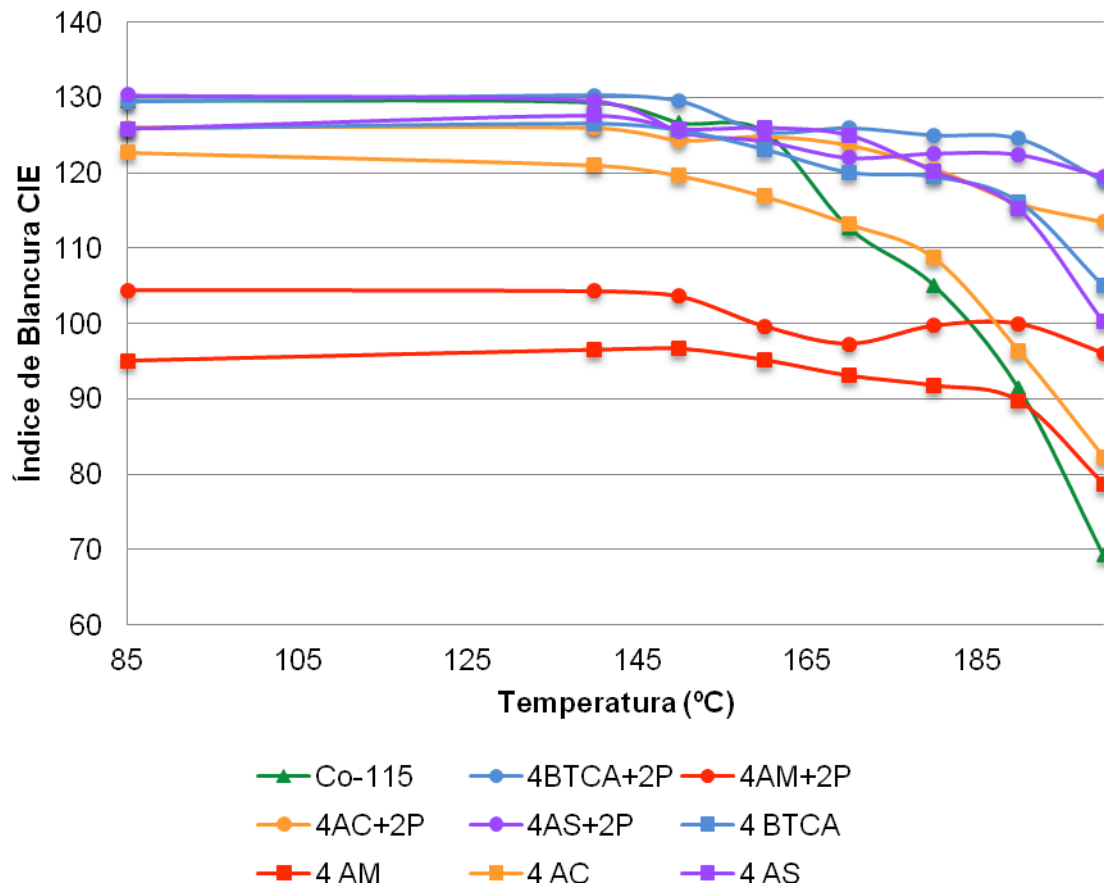


**Figura 43. Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos carboxílicos con y sin catalizador y distintas concentraciones.**

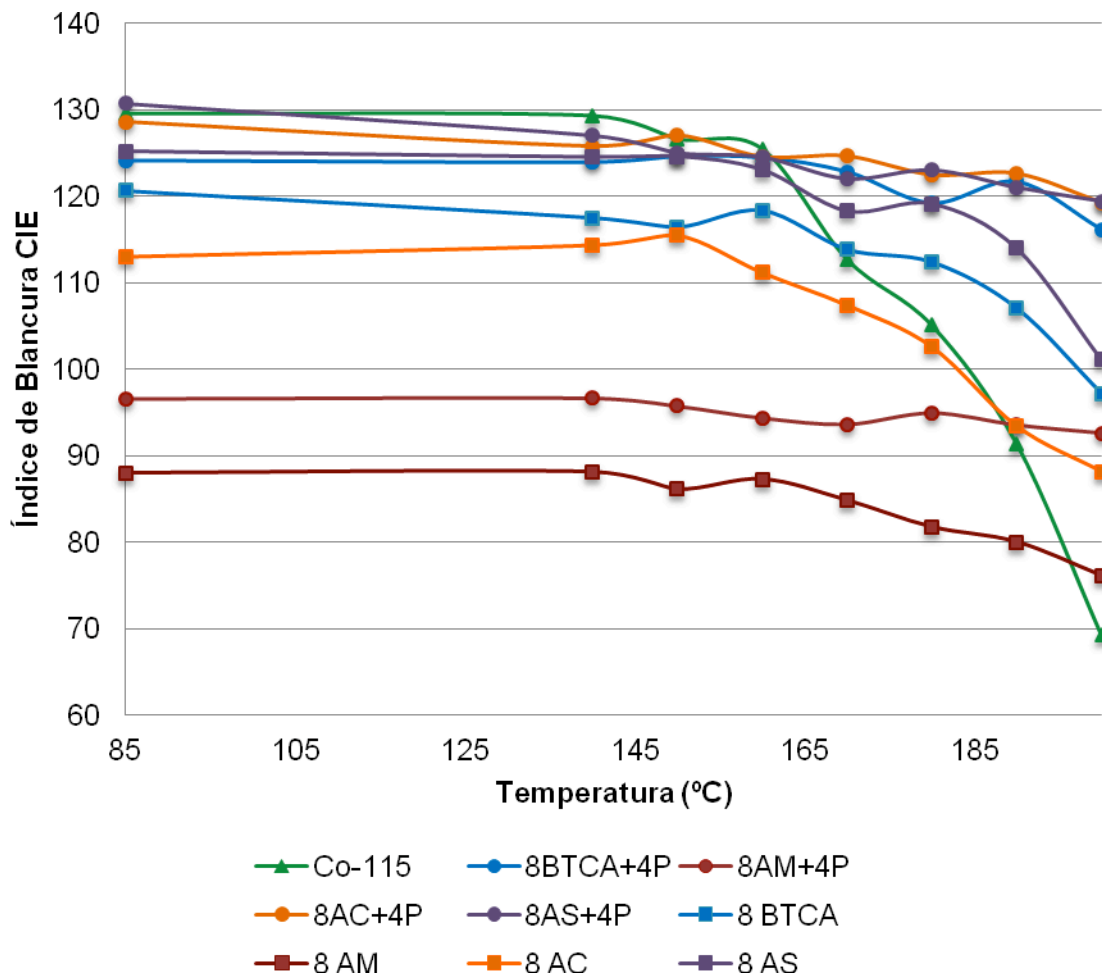
Al comparar las muestras tratadas con ácido carboxílico con y sin catalizador, se comprueba, que de modo general los tejidos de algodón con catalizador poseen mayor Índice de blancura que las muestras sin catalizador.

Para finalizar este estudio, se evalúa el comportamiento del catalizador ante las altas temperaturas del proceso de curado, comparando los resultados con el índice de blancura de los tejidos tratados sin catalizador de cada uno de los ácidos.

El efecto de la temperatura se ha representado en las figuras 44 y 45 donde se presenta el Índice de blanco los tejidos tratados con los distintos ácidos frente a las variaciones de temperatura de curado.



**Figura 44.** Influencia de la temperatura de curado en el Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos carboxílico con y sin catalizador utilizando 4 g/L ácido y 2 g/L catalizador



**Figura 45. Influencia de la temperatura de curado en el Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos carboxílico con y sin catalizador utilizando 8 g/L ácido y 4 g/L catalizador**

Se puede observar la representación de líneas decrecientes con la temperatura lo que indica que para todos los tejidos se obtiene una clara tendencia a perder Índice de blanco con el aumento de la temperatura. Todos los ácidos mejoran claramente su comportamiento ante las altas temperaturas con la adición del catalizador en el tratamiento, disminuyendo el amarilleamiento del tejido. Cuando se centra la atención en la naturaleza del ácido, los resultados coinciden con el comportamiento frente al Índice de blanco de las muestras tratadas sin catalizador, siendo los mejores resultados y prácticamente equitativos el BTCA y el AS, y detectando el peor comportamiento para el MA. Por lo contrario, es sorprendente, el cambio de

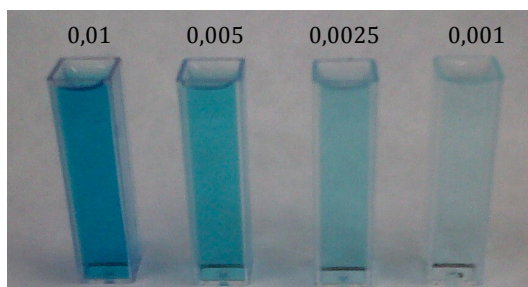
comportamiento que ha presentado el AC, siendo el que mayor diferencia presenta al ser tratado con y sin catalizador, ya que si se utiliza junto un catalizador presenta similares resultados al del AS y BTCA.

El hecho de que la presencia de catalizador mejore el grado de blanco corrobora las indicaciones previas en las que se justifica el menor amarilleamiento como consecuencia de haber bloqueado los grupos hidroxilo mediante la reacción celulosa- ácido policarboxílico. Al utilizar el catalizador el grado de blanco incrementa o lo que es lo mismo la fibra se degrada menos como consecuencia de que el catalizador acelera la reacción celulosa- ácido policarboxílico y por tanto la fibra es menos sensible a la acción térmica.

#### 1.1.4. Determinación de grupos carboxilos libres

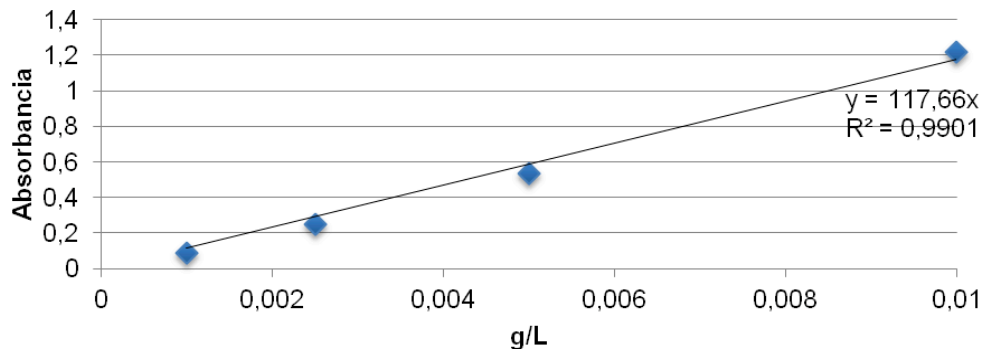
Una vez determinados los ácidos que mejor resultados obtienen, AS, AC y BTCA todos ellos junto el catalizador, se realiza el análisis mediante el método azul de metileno, descrito en el apartado III.2.2.3, con el propósito de determinar la cantidad de grupos carboxilos libres presentes en el tejido una vez se haya producido la reacción de esterificación.

Para poder realizar el análisis, se precisa obtener previamente una recta de calibrado (figura 47), para ello se preparan distintas concentraciones (0,01, 0,005, 0,025, 0,001 g/L) de la disolución patrón, figura 46, para posteriormente analizar la absorbancia de cada una de ellas a una longitud de onda 640 nm, característica del espectro del azul de metileno.



**Figura 46.** Disoluciones patrón analizadas para obtener la recta de calibrado

La figura siguiente muestra la recta de calibrado obtenida a partir de las concentraciones descritas.



**Figura 47.** Recta de calibrado del azul de metileno a 640 nm.

A continuación se detallan las características del tratamiento efectuado en las muestras que se van a ensayar, basándose en los ácidos que mejores resultados han obtenido (tabla 15).

**Tabla 15.- Formulación y procedimiento de entrecruzamiento de las muestras a ensayar mediante el método azul de metileno**

| Ácidos   | BTCA, AM, AC |
|--|--------------|
| Concentración ácido (g/L)                            | 8            |
| Concentración NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (g/L) | 4            |
| Temperatura de secado (°C)                           | 85           |
| Tiempo de secado (min)                               | 4            |
| Temperatura de curado (°C)                           | 180          |
| Tiempo de curado (min)                               | 2            |

La nomenclatura seguida para referenciar las muestra ha sido la siguiente:

*“conc. Ácido” “Ácido” + “conc. Catalizador” “Catalizador (P)” \_ “Tª curado”*

Por lo que las referencias de las muestras utilizadas para este ensayo son las señaladas a continuación:

- 8 BTCA + 4P\_180
- 8AS + 4P\_180
- 8AC + 4P\_180

Una vez realizado todo el procedimiento correspondiente al método señalado, se analiza la absorbancia de los baños resultantes de cada una de las muestras. Con este dato y mediante la recta de calibrado se puede obtener la concentración de azul de metileno sobrante en el baño y por tanto conociendo el peso molecular del azul de metileno se puede obtener la concentración en mmol/L.

**Tabla 16.- Datos obtenidos a partir de la recta de calibrado**

|            | Absorbancia<br>(640 nm) | Concentración<br>(g/L) | Concentración<br>(mmol/L) | Peso tejido<br>ensayado (p)<br>(g) |
|------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Co-115     | 0,171                   | 0,001453               | 0,00454                   | 2                                  |
| 8AS +4P    | 0,1709                  | 0,001452               | 0,00454                   | 2                                  |
| 8AC + 4P   | 0,1699                  | 0,001443               | 0,004514                  | 2                                  |
| 8BTCA + 4P | 0,166                   | 0,001410               | 0,004410                  | 2                                  |

Conocida la concentración inicial de la disolución patrón (0,2 mmol/L) (c) y la final de cada baño analizado (c'), se obtiene los grupos carboxilo libres a partir de la fórmula descrita por Davidson [250].

$$\text{Grupos Carboxilo libres} = \frac{(c-c')*0,25*100}{p} \text{ mmol/100g de tejido}$$

En la tabla 17 se muestran los grupos carboxílicos libres en mmol/100 g de tejido obtenidos para cada una de las muestras tratadas y sin tratar ensayadas.

**Tabla 17.- Grupos carboxilo libres obtenidos mediante el método azul de metileno**

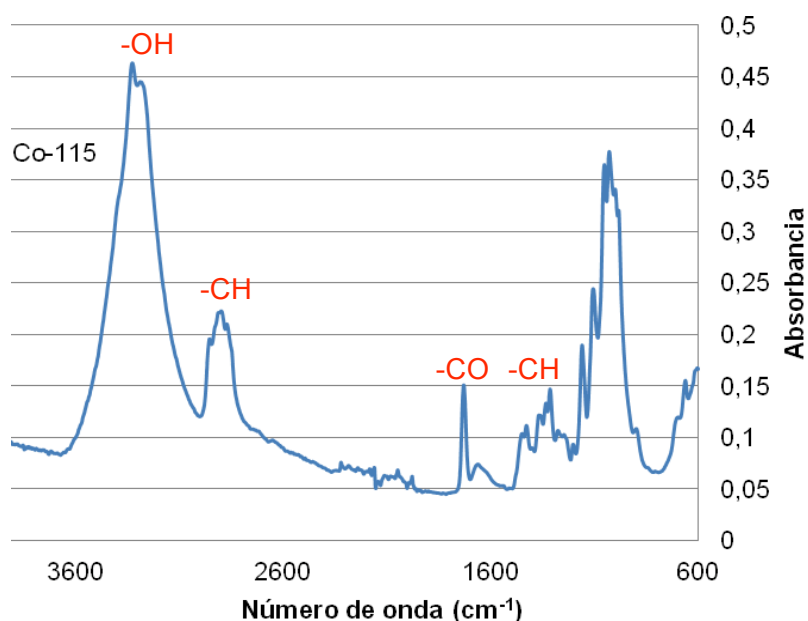
| Muestra    | Grupos Carboxilo libres<br>(mmol/100 g de tejido) |
|------------|---|
| No tratado | 3,06820   |
| 8AS +4P    | 3,06823   |
| 8AC + 4P   | 3,06856   |
| 8BTCA + 4P | 3,06986   |

Como se puede observar la diferencia de los tejidos tratados respecto el tejido sin tratar no es muy significativa, esto puede deberse al hecho de que la concentración utilizada de ácido es muy pequeña. A pesar de esto, si que se puede valorar qué ácido aporta mayor grupos carboxilos al tejido siendo este el BTCA. El que peor resultado obtiene es el AS, seguido del AC. Este resultado puede estar influenciado por el número de grupos carboxílicos que poseen los ácidos en su estructura ya que el BTCA posee 4 grupos, el AC contiene 3 y el AS tan solo 2 grupos carboxílicos. Viendo los resultados desde este punto de vista, es lógico que el BTCA obtenga mayor número de grupos carboxilo libres, ya que es el que mayor número de grupos carboxilos aporta.

#### **1.1.5. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)**

Mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se pretende demostrar las variaciones en cuanto al tipo de enlaces y grupos funcionales que existen en los sustratos textiles cuando se les incorpora el tratamiento con ácidos policarboxílicos. El análisis se realiza sobre los mismos tejidos ensayados mediante el método azul de metileno.

En primer lugar se muestra el espectro FTIR-ATR del tejido de algodón Co-115, este espectro corresponde a la figura 48.



**Figura 48. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) tejido de algodón sin tratar (Co-115)**

En la figura 48, se observa que el tejido de algodón presenta una amplia banda de absorción entre  $3000$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente fundamentalmente a los grupos hidroxilo OH de la celulosa, tanto intramoleculares como intermoleculares.[260-262]

Entre  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas de absorción correspondientes a grupos CH con vibración asimétricas de la celulosa [260, 262, 263], aunque estos grupos también se encuentran en cadenas alquílicas largas que forman parte de grasas y ceras presentes como impurezas en la pared primaria de la fibra de algodón. [264]

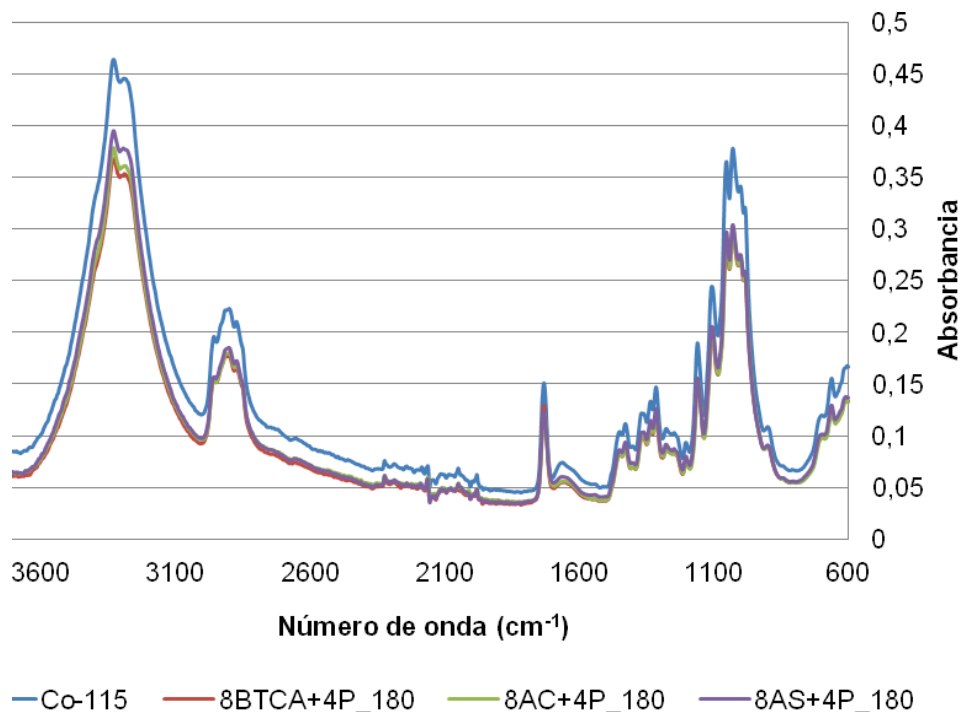
Entre  $600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se observan fundamentalmente bandas de absorción asociadas a la estructura química de la celulosa. Entre  $1315$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$  se sitúan diversos picos correspondientes a los grupos hidroxilo de la celulosa. A  $1281\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de absorción debidas a la deformación por estiramiento de los enlaces C-H. A  $1203$  y a  $1247\text{ cm}^{-1}$  existen picos correspondientes a la flexión (*bending*) de los grupos OH de la celulosa. A  $1286\text{ cm}^{-1}$  se distingue un pico producto de la deformación de hidroxilos presentes en grupos carboxílicos de celulosa y



pectinas. A  $1093$  y  $1209\text{ cm}^{-1}$  se observan claramente dos bandas de absorción correspondientes a la vibración por estiramiento asimétrico de los grupos C-O-C pertenecientes a los enlaces glucosídicos entre anillos en pectinas y/o celulosa. Los máximos a  $995$ ,  $1033$ ,  $1033$  y  $1058\text{ cm}^{-1}$  se deben nuevamente a vibraciones por estiramiento de grupos C-O presentes en celulosa y/o pectinas. [260, 262, 265, 266]

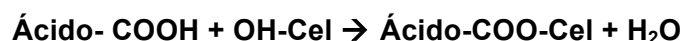
Por último cabe destacar la banda absorción situada a  $1729\text{ cm}^{-1}$  la cual indica que el tejido de algodón presenta un contenido en grupos C=O característico del grupo ester [267], esto puede ser producto de distintos acabados a los que ha sido sometido el tejido, tales como el desaprestado y blanqueado.

Una vez detalladas las bandas características del tejido de algodón utilizado, se procede al análisis del espectro de los tejidos tratados comparados con el espectro del tejido sin tratar Co-115 (figura 49). Cabe destacar que todas las muestras previamente a ser analizadas mediante FTIR-ATR han sido lavadas con agua destilada, únicamente para comprobar que el ácido conteniente en el tejido está ligado a las fibras de algodón, mediante la reacción de esterificación con la celulosa.



**Figura 49. Espectros FTIR del tejido Co-115 y tejidos tratados con distintos ácidos AC, AS, BTCA a 8 g/L**

Al observar el espectro de la figura 49 no se pueden apreciar diferencias a simple vista. No se muestra ningún pico característico del entrecruzamiento entre la celulosa y el ácido. Dicha reacción se produce, como ya se ha comentado en apartados anteriores, entre los grupos carboxilo del ácido y los grupos hidroxilos de la celulosa, obteniendo como resultado un grupo éster, según la reacción que se muestra a continuación.



La banda de absorbancia alrededor de  $1729 \text{ cm}^{-1}$  es característica del grupo éster, es por ello que se debe centrar el estudio respecto esta banda, la cual debería de aumentar al incorporar el BTCA debido a los grupos carboxilos propios de los ácidos policarboxílicos. También puede incrementarse como consecuencia de la aparición de los grupos ésteres resultantes de la reacción de esterificación. Con el objeto de poder valorar y comparar el aumento, de esta banda aunque sea mínimo, se normalizan los resultados respecto la banda 1317 característica de los grupos CH propios de la celulosa, ya que estos no serán modificados como resultado de la reacción.

**Tabla 18.- Resultados ratio 1729/1317 para cada una de las muestras ensayadas mediante FTIR**

|           | Co-115 | 8BTCA+4P_180 | 8AC+4P_180 | 8AS+4P_180 |
|-----------|--------|--------------|------------|------------|
| 1317,00   | 0,145  | 0,118        | 0,120      | 0,125      |
| 1729,00   | 0,138  | 0,128        | 0,121      | 0,123      |
| 1729/1317 | 0,952  | 1,085        | 1,015      | 0,984      |

Con estos datos se corroboran los resultados obtenidos con el método azul de metileno, ya que el BTCA es el ácido que mejores resultados obtiene, siendo el que mayor cantidad de grupos carboxilo aporta al tejido, seguido del ácido cítrico y por último el ácido succínico. Con lo que tal y como era de esperar se concluye que a mayor número de grupos carboxílicos presente en el ácido utilizado, mayor número de grupos carboxilos aporta al tejido, con lo que cabe esperar una mayor efectividad del tratamiento de fácil cuidado objeto de este trabajo.

### 1.1.6. Conclusiones parciales

El grado de blancura obtenido mediante espectrofotometría de reflexión determina un valor por el cual poder cuantificar y comparar la pérdida de blancura ocasionada por el ácido policarboxílico utilizado, la temperatura a la que se somete el tejido en el proceso de curado y el uso de catalizador en el baño de aplicación.

Pudiendo concluir:

- Las muestras tratadas con ácido cítrico, ácido succínico, ácido maleico y BTCA a 4 y 8 g/L y secadas a 85°C, presentan, todas ellas, una pérdida de blancura al comparar respecto la muestra sin tratar Co-115.
- A mayor concentración de ácido utilizado, mayor grado de amarilleamiento presentan.
- El ácido que peor comportamiento posee al valorar la pérdida de blancura, es el ácido maléico, pasando a tener un grado de blancura de 95, utilizando 4 g/L de ácido, y 87 al efectuar el tratamiento a 8 g/L de producto, respecto los 129 que posee el textil sin tratar.
- Cuando estas mismas muestras son sometidas a un proceso de curado a 140, 150, 160, 170, 180, 190 y 200°C, se observa un comportamiento general en el que no se aprecia diferencia significativa de 0 (tejido sin curar) a 160° C, siendo a partir de los 160°C cuando se aprecia una mayor modificación del color a mayor temperatura de curado es empleada.
- El tejido de algodón no tratado sometido a las distintas temperaturas de curado, es la muestra que mayor amarilleamiento presenta, llegando a obtener el peor resultado a 200° C, por lo que los ácidos policarboxílicos frenan la degradación del algodón.
- El ácido succínico y el BTCA son los que mejor comportamiento presentan, siendo el ácido maleico el que peor comportamiento ante el tratamiento y posteriormente a las altas temperaturas presenta.

- El catalizador  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  influye positivamente en la modificación del color con y sin ser expuesto el tejido tratado a distintas temperaturas, disminuyendo la pérdida de blancura de todas las muestras tratadas con los distintos ácidos policarboxílicos. Se obtiene en este caso que los que mejores resultados obtienen son los textiles tratados con ácido cítrico, ácido succínico y ácido BTCA. Estos tres ácidos muestran el similar comportamiento coincidiendo los valores de los tres al ser expuesto el tejido a  $180^\circ\text{C}$ .

El método azul de metileno permite valorar la cantidad de grupos carboxilo libres en  $\text{mmol}/100\text{ g}$  de tejido que posee el sustrato textil. Cuando se procede a comparar los resultados del tejido sin tratar Co-115 con los tejidos tratados con BTCA, ácido succínico y ácido cítrico utilizando una concentración de  $8\text{ g/L}$  y  $4\text{ g/L}$  de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  y curado a  $180^\circ\text{C}$ , después de haber sido secado a  $85^\circ\text{C}$ , se obtiene que el tejido tratado con BTCA es el que mayor cantidad de grupos carboxilo libres presenta.

Este resultado puede venir influenciado por la cantidad de grupos carboxilo posee el ácido, ya que el BTCA es el que mayor número de grupos tiene.

Los resultados obtenidos mediante el método azul de metileno son corroborados mediante el análisis de estos mismo tejidos en la técnica FTIR-ATR.

Al observar los espectros de las muestras tratadas respecto las muestras sin tratar, no se aprecian diferencias en las bandas de absorbancia, por lo que se normaliza la banda  $1729\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo éster respecto la banda  $1317\text{ cm}^{-1}$  propia del grupo  $-\text{CH}$  de la celulosa. El grupo éster es resultado de la reacción de esterificación entre la celulosa y el ácido policarboxílico.

Los resultados mediante el análisis de los espectros de infrarrojo verifican los resultados obtenidos con el método azul de metileno, estableciendo como el ácido que mejor resultados obtiene el ácido 1,2,3,4- butanotetracarboxílico. Siendo éste objeto de estudio en los siguientes apartados.

## 1.2. Estudio del proceso y formulación óptima

En el apartado anterior se establece el ácido policarboxílico BTCA como el que mejores resultados obtiene en cuanto a los grupos carboxilo libres que aporta al tejido después de que se produzca la reacción de esterificación. Además de mostrar un buen comportamiento al ser sometido el tejido tratado a altas temperaturas, siendo de los ácidos que menor pérdida de blancura ocasiona.

Es por ello que el presente apartado se centre en optimizar la cantidad de ácido 1,2,3,4, butanotetracarboxílico, así como la temperatura óptima a aplicar en el proceso de curado posterior a la aplicación y secado a 85 °C. Para ello se precisa de la preparación de diversas muestras descritas en la tabla mostrada a continuación.

**Tabla 19.- Composición baños de producto y temperatura de curado aplicada**

| Ácido  | BTCA           |
|--|----------------|
| Concentración ácido (g/L)                            | 80, 60, 40, 20 |
| Concentración NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (g/L) | 40, 30, 20, 10 |
| Temperatura de curado (°C)                           | 160, 180, 200  |
| Tiempo de curado (min)                               | 2              |

Siguiendo con la nomenclatura establecida “*conc. Ácido*” “*Ácido*” + “*conc. Catalizador*” “*Catalizador (P)*”\_ “*T<sup>a</sup> curado*” se nombran las referencias de las muestras a estudiar:

- Co-115
- 20 BTCA + 10P\_160
- 20 BTCA + 10P\_180
- 20 BTCA + 10P\_200
- 40 BTCA + 20P\_160
- 40 BTCA + 20P\_180
- 40 BTCA + 20P\_200
- 60 BTCA + 30P\_160
- 60 BTCA + 30P\_180
- 60 BTCA + 30P\_200
- 80BTCA + 40P\_160
- 80BTCA + 40P\_180
- 80BTCA + 40P\_200

Cabe indicar que la utilización de concentraciones más altas de ácido (80,60,40,20 g/L) es debido a que la cantidad utilizada en el estudio anterior (8 y 4 g/L) parece ser, según los resultados nombrados, demasiado bajas. Son cantidades que no aportan propiedades de fácil cuidado pero el estudio ha permitido definir un método de caracterización sensible a concentraciones inferiores a las comúnmente utilizadas.

El tejido utilizado es el tejido de algodón estructura tafetán de 115 g/m<sup>2</sup>, descrito en la tabla 10 del apartado de materiales, referencia Co-115.

Las técnicas instrumentales utilizadas para valorar la efectividad del tratamiento son el método azul de metileno el cual informa del número de grupos carboxilo libres presentes en el tejido de algodón y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) que corrobora los resultados obtenidos por el método azul de metileno aportando información sobre el aumento de grupos carboxilos presentes en el tejido.

También se evalúa la modificación de propiedades que influyen en el efecto anti-arruga, tales como rigidez a la flexión y capacidad de desarrugado, para cada uno de los tratamientos realizados.

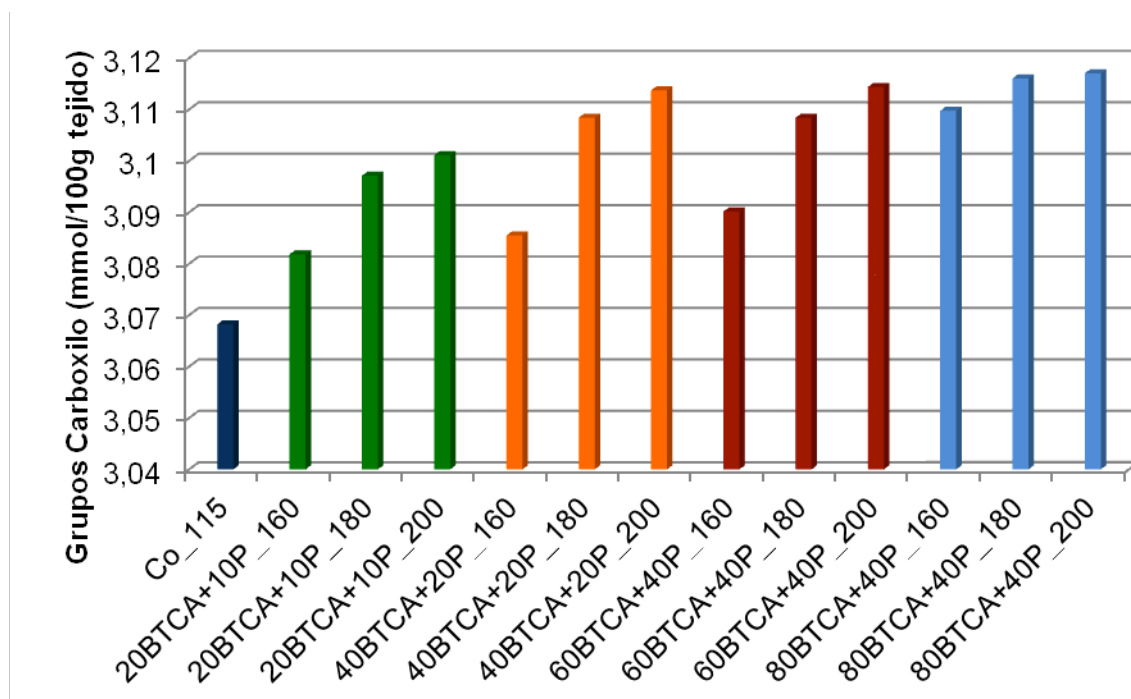
### **1.2.1. Determinación grupos carboxilos libres**

En la tabla 20 se muestran los resultados obtenidos a partir de la realización del procedimiento indicado por el método descrito por Davidson. A partir de la absorbancia medida para cada uno de los baños analizados y conociendo todos los datos necesarios ya descritos en el apartado IV. 1.2.1, se calculan los grupos carboxilos libres en mmol/100 g de tejido.

**Tabla 20.- Resultados obtenidos a partir del método azul de metileno**

|                | Absorbancia<br>(610 nm) | Concentración<br>(g/L) | Concentración<br>(mmol/L) | Grupos<br>Carboxilo<br>(mmol/100g de<br>tejido) |
|----------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|---|
| Co_115         | 0,171                   | 0,00145                | 0,0045                    | <b>3,0682</b>                                   |
| 20BTCA+10P_160 | 0,13                    | 0,00110                | 0,0035                    | <b>3,0818</b>                                   |
| 20BTCA+10P_180 | 0,084                   | 0,00071                | 0,0022                    | <b>3,0971</b>                                   |
| 20BTCA+10P_200 | 0,072                   | 0,00061                | 0,0019                    | <b>3,1011</b>                                   |
| 40BTCA+20P-160 | 0,119                   | 0,00101                | 0,0032                    | <b>3,0855</b>                                   |
| 40BTCA+20P-180 | 0,05                    | 0,00042                | 0,0013                    | <b>3,1084</b>                                   |
| 40BTCA+20P-200 | 0,034                   | 0,00029                | 0,0009                    | <b>3,1137</b>                                   |
| 60BTCA+30P_160 | 0,105                   | 0,00089                | 0,0028                    | <b>3,0901</b>                                   |
| 60BTCA+30P_180 | 0,05                    | 0,00042                | 0,0013                    | <b>3,1084</b>                                   |
| 60BTCA+30P_200 | 0,032                   | 0,00027                | 0,0009                    | <b>3,1144</b>                                   |
| 80BTCA+40P_160 | 0,046                   | 0,00039                | 0,0012                    | <b>3,1097</b>                                   |
| 80BTCA+40P_180 | 0,027                   | 0,00023                | 0,0007                    | <b>3,1160</b>                                   |
| 80BTCA+40P_200 | 0,024                   | 0,00020                | 0,0006                    | <b>3,1170</b>                                   |

Estos valores son mostrados más claramente en la grafica de la figura 50, en la que se representan los grupos carboxilo libres presentes en el tejido de algodón tratado a distintas concentraciones de BTCA y catalizador y sometiendo estas mismas muestras a diferentes temperaturas de curado. Estos resultados son comparados con los resultados del tejido de algodón sin tratar (Co-115).



**Figura 50.** Grupos carboxilo libres por cada 100 g de tejido tratado con distintas concentraciones de BTCA y temperatura de curado.

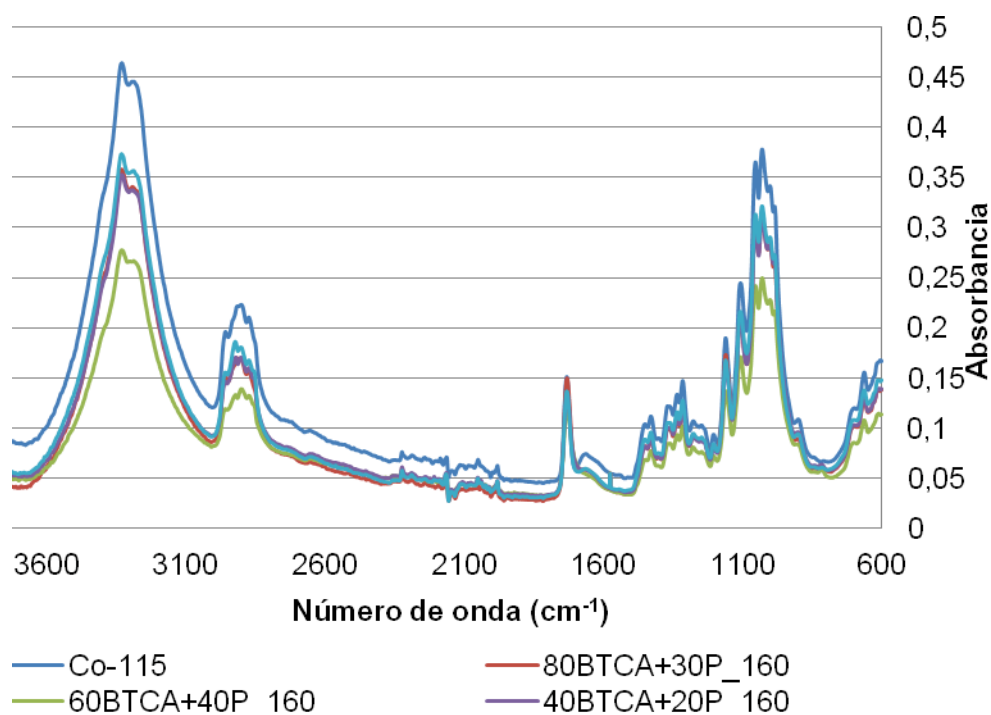
La representación gráfica de los resultados permite apreciar que todas las muestras tratadas incrementan la cantidad de grupos carboxilo respecto la muestra sin tratar. Los tejidos tratados con una mayor concentración de BTCA poseen mayor número de grupos carboxilo, del mismo modo si se comparan las muestras con distintas temperaturas de curado, se observa que no hay diferencia significativa al aumentar la temperatura de 180 a 200°C, en cambio la efectividad del tratamiento aumenta considerablemente al incrementar la temperatura de 160 a 180°C en las formulaciones de menor concentración de BTCA.

Ya que el aumento de temperatura de curado de los tejidos de algodón provoca una pérdida de blancura, se cree conveniente utilizar una concentración alta de BTCA, y un posterior curado a 160°C.



### 1.2.2. Influencia de la concentración de ácido utilizado. FTIR

Los resultados del método azul de metileno en cuanto a los grupos carboxilo que quedaban libres en la celulosa fueron verificados mediante el análisis de los resultados de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) de las muestras tratadas con BTCA. A distintas concentraciones durante el curado a 160° C, comparando los resultados con la muestra sin tratar.



**Figura 51.** Espectro FTIR de las muestras tratadas a distintas concentraciones al ser curadas a 160°C, muestra tratada con 80 g/L de BTCA y 40 g/L de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> sin curar y muestra de algodón sin tratar.

Como se ha comentado en el apartado IV. 1.2.2 la banda en la longitud de onda 1729 cm<sup>-1</sup> representa el grupo éster carbonilo (C=O), el cual confirma el enlace covalente entre la celulosa y el BTCA. Esta banda debería aumentar tanto por los grupos carboxilos propios de los ácidos policarboxílicos como los grupos esteres resultantes de la reacción de esterificación.

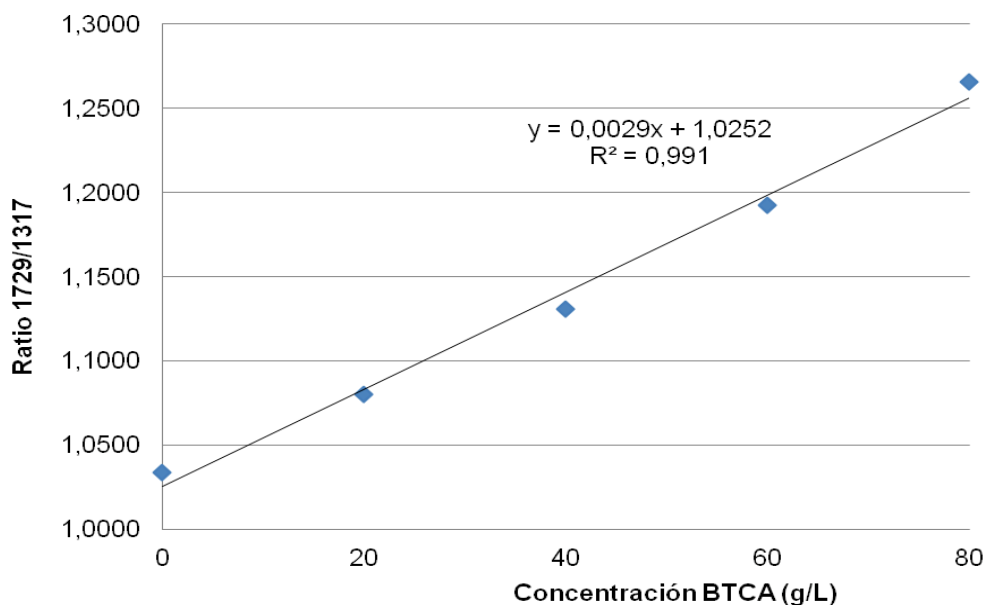
Con el objeto de poder valorar y comparar este posible aumento, se normalizan los resultados respecto la banda 1317 característica de los grupos CH propios de la celulosa, ya que estos no serán modificados como resultado de la reacción, obteniendo el ratio 1729/1317. En la tabla 21 se muestran los resultados de los tejidos de algodón tratados a distintas concentraciones y curados a 160°C.

**Tabla 21.- Ratio 1729/1317 obtenido utilizando distintas concentraciones de ácido BTCA.**

|                  | Co-115        | 20BTCA+10P<br>_160 | 40BTCA+20P<br>_160 | 60BTCA+30P<br>_160 | 80BTCA+40P<br>_160 |
|------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1729             | 0,1497        | 0,1363             | 0,1351             | 0,1197             | 0,1497             |
| 1317             | 0,1448        | 0,1262             | 0,1194             | 0,1004             | 0,1183             |
| <b>1729/1317</b> | <b>1,0336</b> | <b>1,0800</b>      | <b>1,1310</b>      | <b>1,1923</b>      | <b>1,2657</b>      |

Con el análisis de estos resultados, tabla 21, se corrobora que a una mayor concentración de ácido policarboxílico BTCA, existe una mayor presencia de grupos carboxilos en el tejido verificando los resultados obtenidos mediante el método azul de metileno.

En la figura 52, se representa la relación de la cantidad de grupos carboxilos valorados mediante el ratio 1729/1317 según la concentración de ácido utilizado.



**Figura 52. Relación del grado de entrecruzamiento según concentración utilizada.**

Se obtiene una relación lineal entre la concentración de ácido utilizado y el grado de esterificación, siendo directamente proporcional y teniendo una pendiente de crecimiento de 0,0013.

### 1.2.3. Influencia del proceso de curado a 160°C

Se ha demostrado hasta momento que a mayor concentración de BTCA, mayor eficacia del proceso desde el punto de vista de la incorporación de grupos carboxilo. En este apartado se valora la influencia del proceso de curado mediante la espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR), comparando el ratio obtenido a partir de las bandas de absorbancia ya definidas previamente (1729 (C=O)/ 1317 (C-H)) del tejido tratado con 80 g/L de BTCA y 40 g/L de catalizador sometido al proceso de curado a 160°C y sin haber sido curado el tejido, ambos resultados se comparan con el ratio del tejido sin tratar Co-115. Los resultados se muestran en la tabla 22.

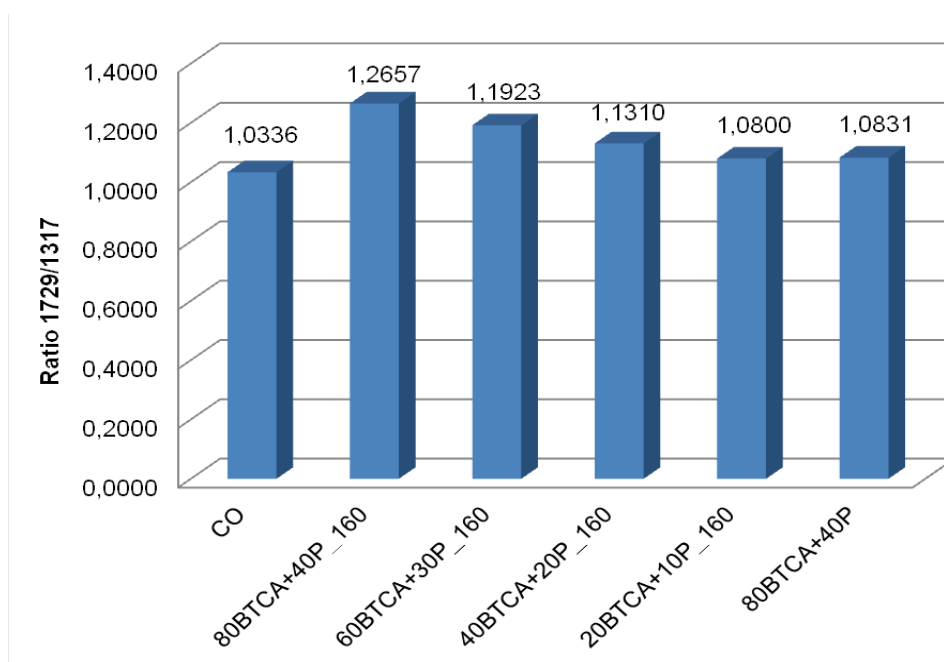
**Tabla 22.- Ratio 1729/1317 del tejido de algodón sin tratar y tratado a 80 g/L BTCA curado y sin curar**

|           | <b>Co-115</b> | <b>80BTCA+40P</b> | <b>80BTCA+40P_160</b> |
|-----------|---------------|-------------------|-----------------------|
| 1729      | 0,1497        | 0,1549            | 0,1497                |
| 1317      | 0,1448        | 0,14302           | 0,1183                |
| 1729/1317 | 1,0336        | 1,0830            | 1,2657                |

Al aplicar 80 g/L y 40 g/L de BTCA y catalizador respectivamente, se consigue aumentar la cantidad de grupos carboxilos anclados al tejido, ya que como se ha mencionado todas las muestras a ensayar son lavadas con agua destilada previamente al ensayo.

En cambio si el tejido además de ser tratado y secado se le proporciona un curado a 160°C, la cantidad de ácido que reacciona con la celulosa propia del tejido de algodón es mayor, ya que presenta un mayor ratio 1729/1317.

Con la finalidad de evaluar la efectividad del proceso de curado, se comparan en la figura 53 los resultados del ratio obtenido del tejido tratado a distintas concentraciones de ácido y catalizador.



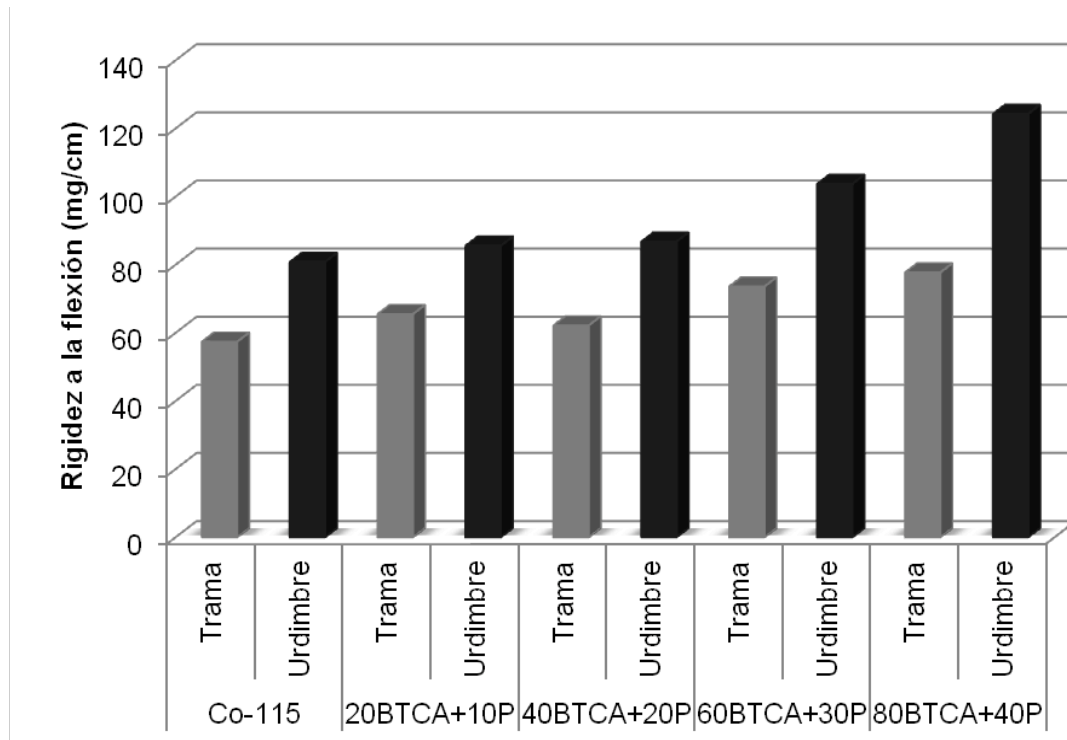
**Figura 53. Comparación de distintas concentraciones de ácido, la muestra tratada sin curar y el tejido sin tratar mediante el ratio de las 1729/1317.**

Al analizar los resultados representados en la figura 53, se observa que la muestra tratada a 80 g/L de BTCA y 40 g/L de catalizador sin curar obtiene los mismos resultados que el tejido de algodón tratado con solamente 20 g/L de ácido BTCA y 10 g/L de catalizador, por lo que se desperdicia, si el tejido no es curado la mayor parte del ácido y catalizador utilizado, ya que a temperatura ambiente (20-25° C) solamente reacciona con la celulosa del tejido un 2,5 % del ácido utilizado.

#### **1.2.4. Influencia de la concentración de ácido utilizada en la modificación de propiedades del tejido**

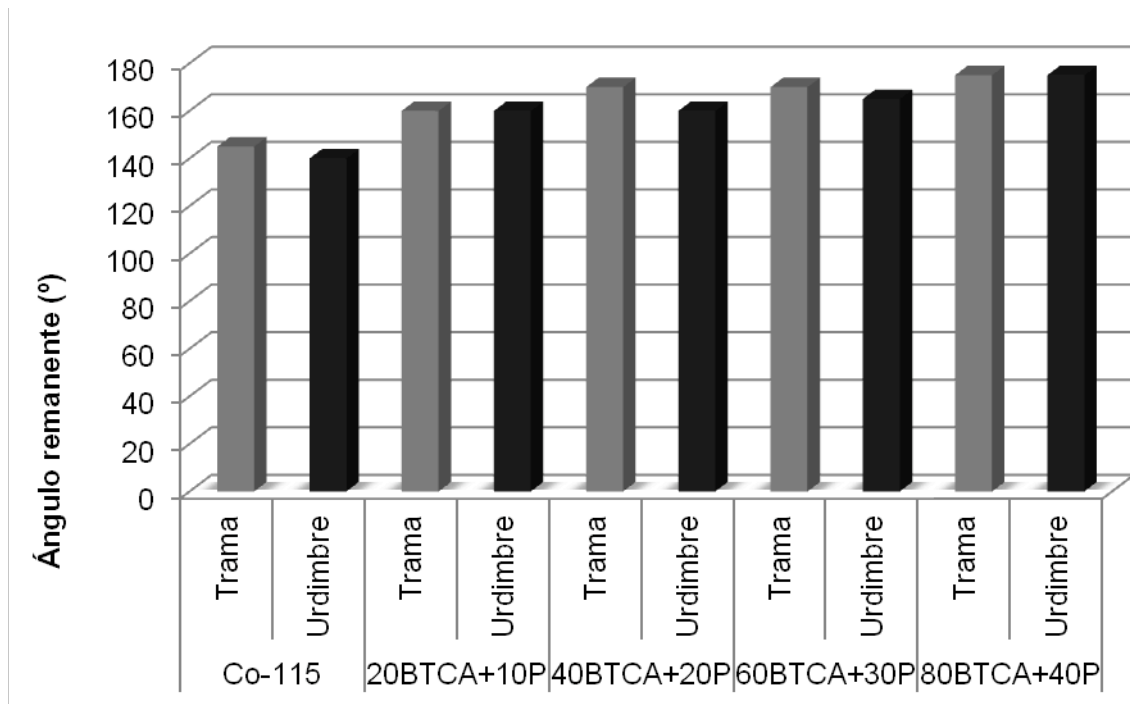
Con el fin de comprobar el grado de modificación de las propiedades del algodón con las concentraciones estudiadas previamente, se estudia la medida del ángulo remanente de la arruga (Norma UNE EN 22313:1993) y la rigidez a la flexión (Norma UNE 40-392-79), para cada una de las muestras tratadas con distintas formulaciones, utilizando 80, 60, 40, 20 g/L de BTCA y 40, 30, 20, 10 g/L de catalizador. Todas las muestras han sido curadas a 160° C y los resultados han sido

comparados respecto los resultados del tejido sin tratar. Resultados son representados en las figuras 54 y 55, respectivamente.



**Figura 54. Rigidez a la flexión (Norma UNE 40392-79). Comparación de resultados según concentración de ácido utilizado.**

El aumento de rigidez a la flexión es significativo a partir de 60 g/L de BTCA y 30 g/L de catalizador, modificando las propiedades si se comparan los resultados en sentido urdimbre aumentando un 28 y 53% en las muestras tratadas con 60 y 80 g/L de BTCA, respectivamente.



**Figura 55. Capacidad al desarrugado (Norma UNE 22313:1993). Comparación de resultados según concentración de ácido utilizado.**

Al tratar el tejido de algodón con BTCA también se consigue modificar la recuperación de la arruga hasta conseguir la recuperación completa utilizando concentraciones altas de ácido (60 y 80 g/L).

Con estos resultados se corrobora la eficacia del ácido BTCA una vez ha sido expuesto a altas temperaturas 160°C, siendo más eficaz el proceso a mayor concentración de ácido utilizado en el baño de impregnación siempre acompañado por un catalizador, en este caso  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Ello justifica que no se hayan ensayado concentraciones mayores.

### 1.2.5. Conclusiones parciales

En el presente apartado se establece la formulación y temperatura de curado óptima del tratamiento del tejido de algodón con el ácido 1,2,3,4, butanotetracarboxílico, con el fin de conseguir un efecto antiarruga o fácil cuidado y además aportar al tejido de algodón grupos funcionales libres que puedan reaccionar posteriormente con otros grupos funcionales de diversas materias. Las conclusiones a las que se han llegado con el análisis de los tejidos tratados y sin tratar utilizando distintas concentraciones de ácido BTCA y diversas temperaturas en el proceso de curado son las siguientes:

Mediante el método azul de metileno se obtiene todas las muestras tratadas con distintas concentraciones de BTCA incrementan la cantidad de grupos carboxilo respecto la muestra sin tratar. Los tejidos tratados con una mayor concentración de BTCA poseen mayor número de grupos carboxilo, del mismo modo si se comparan las muestras con distintas temperaturas de curado, se observa la efectividad del tratamiento aumenta considerablemente al incrementar la temperatura de 160 a 180°C en las formulaciones de menor concentración de BTCA.

Debido a que un aumento de temperatura en el curado de los tejidos de algodón provoca una pérdida de blancura, se cree conveniente utilizar una concentración alta de BTCA, y un posterior curado a 160° C.

La concentración óptima de BTCA y catalizador se establece mediante el análisis de los espectros de las muestras tratadas a distintas concentraciones utilizando 160° C en el proceso de curado. Tomándose como referencia del grado de entrecruzamiento entre la celulosa y el ácido el ratio 1729/1317, se obtiene que a mayor concentración de ácido mayor reticulación se produce en la celulosa, estableciéndose como óptima la formulación de 80 g/L de BTCA y 40 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

Mediante la técnica FTIR-ATR también se valora la influencia del proceso de curado a 160°C en cuanto a la cantidad de grupos éster presentes en el tejido, obteniendo un aumento del ratio significativo al comparar el tejido tratado curado y sin curar. Ya que si el tejido tratado con 80 g/L de BTCA y 40 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  no se somete posteriormente al secado por el proceso de curado, obtiene los mismos resultados que el tejido tratado con 20 g/L de BTCA.

Por último, se concluye que al tratar el tejido de algodón con BTCA se consigue modificar la recuperación de la arruga y la rigidez a la flexión obteniendo los mejores resultados al utilizar en el baño de aplicación concentraciones altas de ácido (60 y 80 g/L).

Con todos estos resultados se corrobora la eficacia del ácido BTCA una vez ha sido expuesto a altas temperaturas 160°C, siendo más eficaz el proceso a mayor concentración de ácido utilizado en el baño de impregnación siempre acompañado por un catalizador, en este caso  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .

### 1.3. Influencia del gramaje del tejido

En esta parte del estudio se compara el efecto del acabado fácil cuidado con tejidos de distinto gramaje. Para ello se utiliza la técnica instrumental utilizada en los apartados anteriores, FTIR-ATR, para evaluar la cantidad de grupos carboxilos presentes en el tejido.

Por último se valora la modificación de las propiedades de rigidez a la flexión, comparando los resultados de los tejidos de algodón tratados con los tejidos sin tratar.

Los tejidos utilizados son los descritos en la tabla 10 del “*apartado III. 1.3 Tejidos*”, referenciados como Co-115 (115 g/L) y Co- 210 (210 g/L).

La formulación utilizada para el tratamiento ha sido 80 g/L de BTCA y 40 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , posteriormente al secado a 85°C se han curado a 160° C, siendo estos parámetros los valores que definen la formulación óptima que ha resultado de los estudios realizados en apartados anteriores. La primera diferencia observada durante el proceso de aplicación es el pick-up obtenido en cada uno de los tejidos, ya que como cabe esperar, a mayor gramaje mayor retención de baño. Por lo que el tejido Co-115 presenta un 65% de pick-up y el tejido Co-210 un 80%.



### 1.3.1. Determinación de grupos éster. Espectroscopía Infrarrojos (FTIR-ATR).

El espectro del tejido sin tratar Co-115 fue analizado en el apartado IV.1.1.5, por lo que para poder comparar ambos tejidos y obtener posibles diferencias en las bandas de absorbancia se muestra en la figura 56 ambos espectros de los sustratos textiles sin tratar, Co-115 y Co-210.

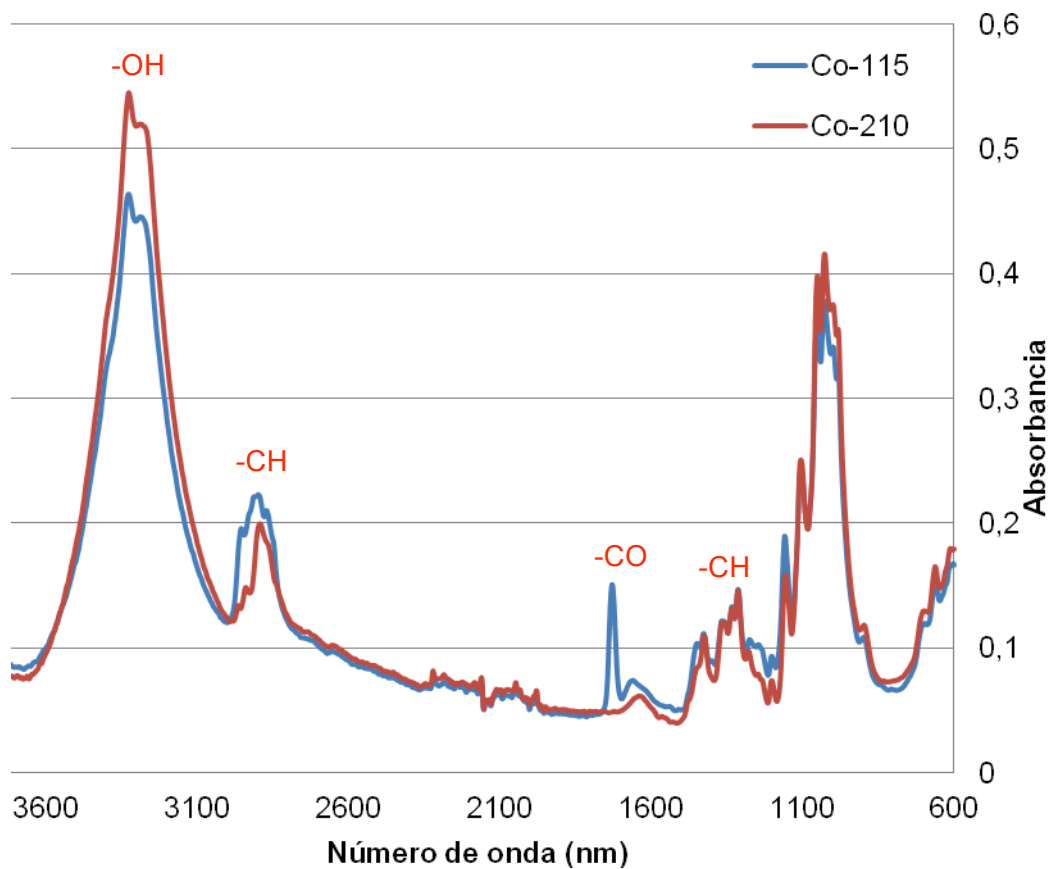


Figura 56. Espectros FTIR tejidos Co-115 y Co-210

Ambos espectros son muy similares, observando una única banda de absorbancia distinta. El tejido Co-115 muestra un pico muy intenso en la banda 1729, banda que por lo contrario no se aprecia en el espectro del tejido Co-210. Como se indica en el apartado IV.1.1.5 este pico situado en la banda  $1729\text{ cm}^{-1}$  indica que el tejido de algodón presenta un contenido en grupos C=O característico del grupo éster [267], esto puede ser producto de distintos acabados a los que ha sido sometido el

tejido, tales como el desaprestado y blanqueado. En cambio el tejido Co-210, no ha sufrido estos procesos de acabado y por tanto no se ha producido una oxidación parcial de la celulosa propia del tejido.

El que la celulosa de algodón no esté oxidada, y por tanto no muestre grupos éster en el espectro, puede facilitar la reacción de reticulación de la celulosa con el ácido policarboxílico ya que contiene la celulosa mayor número de grupos hidroxilo libres. Este hecho se comprueba a continuación con el análisis de ambos tejidos tratados con BTCA junto el catalizador, secados a 85° C y curados a 160°C. Para poder comparar objetivamente, se recurre a los ratios 1729/1317 de cada uno de ellos junto con los obtenidos de los tejidos sin tratar. En la tabla 23 se muestran dichos resultados junto con el % de aumento del ratio calculado al comparar las muestras tratadas respecto el tejido sin tratar.

**Tabla 23.- Ratio 1729/1317 de los tejidos Co-115 y Co-210 tratados y sin tratar**

| Banda (cm-1) | Co-115     | Co-115(80BTCA+40P_160) | Co-210      | Co-210(80BTCA+40P_160) |
|--------------|------------|------------------------|-------------|------------------------|
| 1317         | 0,1448     | 0,1004                 | 0,1445      | 0,1464                 |
| 1725         | 0,1379     | 0,1157                 | 0,0497      | 0,1109                 |
| 1725/1317    | 0,9520     | 1,1526                 | 0,3436      | 0,7571                 |
|              | <b>21%</b> |                        | <b>120%</b> |                        |

Como ya se intuía anteriormente, los resultados descritos en la tabla 25 muestran que el tejido Co-210 presenta un mayor aumento de los grupos éster característicos de la reacción de esterificación y de los grupos carboxílico propios del ácido BTCA, obteniendo un 120% de aumento en el tejido Co-210 respecto un 21% de aumento al tratar el tejido Co-115. Este hecho debe estar mayoritariamente relacionado con el pick-up de cada tejido obtenido después del tratamiento, ya que el tejido de algodón Co-210 retiene mayor cantidad de baño y consecuentemente mayor cantidad de ácidos policarboxílico, logrando un tratamiento mucho más eficaz.

### 1.3.2. Modificación de propiedades

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de los distintos tejidos ante los efectos del tratamiento utilizando la misma formulación para ambos, se estudia la rigidez a la flexión antes y después del tratamiento. El procedimiento de ensayo se ha realizado de acuerdo con la norma UNE 40-392-79 "Textiles: Rigidez a la flexión".

#### 1.3.2.1. Rigidez a la flexión

En la tabla 24 se muestran los resultados obtenidos a partir del ensayo de rigidez a la flexión. Las muestras son ensayadas en dirección trama y urdimbre, por lo que se diferencian en cuanto a la dirección de tejido ensayado. Los resultados mostrados en mg/cm son el cálculo de la media aritmética de 5 ensayos sobre la cara y 5 ensayos sobre el envés del textil, tanto para la urdimbre como para la trama.

**Tabla 24.- Rigidez a la flexión de tejidos con distintos gramaje tratados y sin tratar**

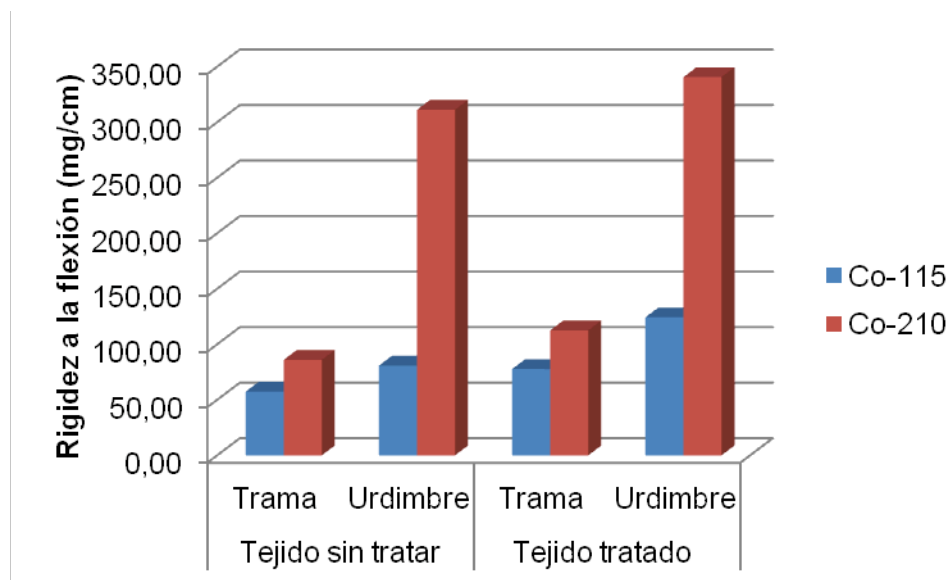
|                     | Co-115 |          | Co-115<br>(80BTCA+40P_160) |              |
|---------------------|--------|----------|----------------------------|--------------|
|                     | Trama  | Urdimbre | Trama                      | Urdimbre     |
| mg/cm               | 57,39  | 80,78    | 77,70                      | 124,26       |
| <b>% Incremento</b> |        |          | <b>35,40</b>               | <b>53,82</b> |

|                     | Co-210 |          | Co-210<br>(80BTCA+40P_160) |             |
|---------------------|--------|----------|----------------------------|-------------|
|                     | Trama  | Urdimbre | Trama                      | Urdimbre    |
| mg/cm               | 86,02  | 311,20   | 112,55                     | 340,58      |
| <b>% Incremento</b> |        |          | <b>30,84</b>               | <b>9,44</b> |

Para poder evaluar y comparar la mejora de la rigidez a la flexión efecto de la reticulación de la celulosa, se calcula el % de incremento al comparar el tejido tratado y sin tratar de ambos textiles ensayados. Con ello se obtiene un incremento de 35% en trama y un 53% en dirección urdimbre para el tejido de 115 g/m<sup>2</sup> y un 31% de mejora en dirección trama y tan solo un 9% de incremento en dirección urdimbre después del tratamiento con BTCA del tejido de 210 g/m<sup>2</sup> de gramaje. Por lo que la modificación de propiedades se consigue de manera más eficaz al tratar con ácidos policarboxílicos

sustratos textiles de menor gramaje. Estos mismos datos se representan en la gráfica de la figura 57.



**Figura 57. Representación gráfica de la rigidez a la flexión de tejidos con distintos gramaje tratados y sin tratar**

Como se puede apreciar en la figura 57 inicialmente el tejido sin tratar Co-210 muestra mayor rigidez a la flexión que el textil Co-115, sobre todo en dirección urdimbre, posiblemente la mejora de la rigidez a la flexión producida por el tratamiento sea menor, ya que en dirección trama si que se produce una mejora significativa de un 31%.

### 1.3.3. Conclusiones parciales

Mediante la técnica FTIR se compara el grado de entrecruzamiento obtenido mediante la aplicación de BTCA sobre tejidos de distinto gramaje. Concluyendo que el tejido Co-210 presenta un mayor aumento de los grupos éster característicos de la reacción de esterificación y de los grupos carboxílico propios del ácido BTCA. Este hecho debe estar mayoritariamente relacionado con el pick-up de cada tejido obtenido

después del tratamiento, ya que el tejido de algodón Co-210 retiene mayor cantidad de baño y consecuentemente mayor cantidad de ácidos policarboxílico, logrando un tratamiento mucho más eficaz.

En cambio la modificación de las propiedades del tejido después de ser tratado es mayor cuando se trata el tejido de menor gramaje Co-115, pudiendo ser debido a que inicialmente el textil Co-115 posee menor rigidez a la flexión que el tejido Co-210.

#### 1.4. Comparación agentes de entrecruzamiento con y sin contenido de formaldehído

En el presente apartado se comparan los resultados del tratamiento del tejido de algodón utilizando dos agentes de entrecruzamiento de distinta naturaleza, una resina DMDHEU con bajo contenido en formaldehído, nombre comercial Fixapret CL de la casa BASF y el ácido policarboxílico BTCA estudiado hasta el momento y establecido como el que mejor eficacia en el tratamiento aporta al ser comparado con el ácido succínico, ácido maleico y ácido cítrico.

Con el fin de poder comparar ambos productos, se preparan distintas formulaciones de baño:

**Tabla 25.- Formulación baños para el tratamiento del tejido de algodón con distintos agentes de entrecruzamiento**

| <b>Agentes de entrecruzamiento</b> | <b>Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico<br/>Fixapret CL</b>                       |
|------------------------------------|---|
| Catalizador                        | Hipofosfito sódico<br>Cloruro de magnesio   |
| Concentración agente (g/L)         | 80,60,40,20   |
| Concentración catalizador (g/L)    | 40,30,20,10 (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> )<br>16,12,8,4 (MgCl <sub>2</sub> ) |
| Temperatura de curado (°C)         | 160   |

Para este estudio se utiliza el tejido de algodón referenciado como Co-210 en la tabla 10 del *apartado III.1.1.3 Tejidos*. La elección de este textil viene determinada por los resultados obtenidos en el *apartado IV.1.3 Influencia del gramaje del tejido*, ya que a pesar de que la modificación de las propiedades en cuanto a la rigidez de la flexión no ha sido tan buena como el incremento de rigidez ocasionado con el tejido Co-115, si que se ha demostrado mediante el análisis de los resultados obtenidos con la técnica instrumental FTIR que el tejido de algodón con mayor gramaje retiene mayor cantidad de ácido presente en el baño de aplicación, obteniendo mayor incremento de grupos éster presentes en el sustrato textil tratado con BTCA.

En cuanto al catalizador utilizado en el tratamiento con Fixapret CL, es el cloruro de magnesio, ya que es el recomendado por el mismo proveedor de la resina, la concentración a utilizar varía dependiendo de la concentración de Fixapret CL a utilizar, cada una de las cantidades a utilizar de  $MgCl_2$  en cada formulación ha sido especificada por el proveedor del producto.

Seguidamente se muestran las referencias de las muestras tratadas, siguiendo la misma nomenclatura utilizada en apartados anteriores.

- |                  |                                  |
|------------------|----------------------------------|
| - 80BTCA+40P_160 | - 80FIX+16MgCl <sub>2</sub> _160 |
| - 60BTCA+30P_160 | - 60FIX+12MgCl <sub>2</sub> _160 |
| - 40BTCA+20P_160 | - 40FIX+8MgCl <sub>2</sub> _160  |
| - 20BTCA+10P_160 | - 20FIX+4MgCl <sub>2</sub> _160  |

Para realizar el estudio se recurre a la técnica FTIR-ATR, tomándose como referencia de estudio las bandas 1729 y 1313 con el fin de determinar el aumento de grupos éster ligados al tejido. Éste análisis tan solo permite caracterizar los grupos éster en general, tanto los que son resultado de la reacción de reticulación, como los que son propios de los grupos carboxilo del ácido policarboxílico.

En este apartado se describe un proceso de análisis, mediante la técnica FTIR, por el cual identificar los grupos carboxilo libres. Tanto los que son propios del ácido

policarboxílico los cuales no han reaccionado con los grupos hidroxilo de la celulosa, como los grupos éster característicos del resultado del proceso de entrecruzamiento entre la celulosa y el ácido policarboxílico.

Con el propósito de corroborar los resultados de este método de ensayo mediante el análisis de los espectros obtenidos por espectroscopia de infrarrojos FTIR, se realiza el método azul de metileno de los tejidos tratados y sin tratar, obteniendo el aumento de grupos carboxilos libres en el tejido.

Conocer los grupos carboxilo libres adheridos al tejido es de gran importancia para proceder al posterior estudio en el que tiene por objeto funcionalizar el tejido mediante el anclaje de las micro y nanoparticulas a los grupos carboxilo libres.

Uno de los posibles efectos de la esterificación de la celulosa es la posible pérdida de resistencia a la tracción, consecuencia del acortamiento de las cadenas poliméricas y de la posible degradación de la celulosa debido a las altas temperaturas que soporta el tejido en el proceso de curado. Es por ello que se estudia la resistencia a la tracción de las muestras tratadas a distintas concentraciones utilizando dos agentes de entrecruzamiento diferentes y la muestra sin tratar.

#### 1.4.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR-ATR)

En la figura 58 se muestra la estructura química de la resina DMDHEU modificada con metanol denominada comercialmente como Fixapret CL, con el objeto de mostrar los grupos funcionales que posee.

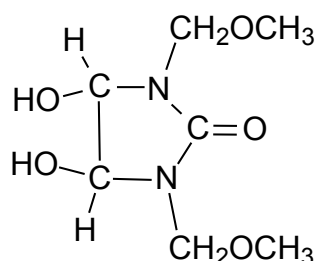


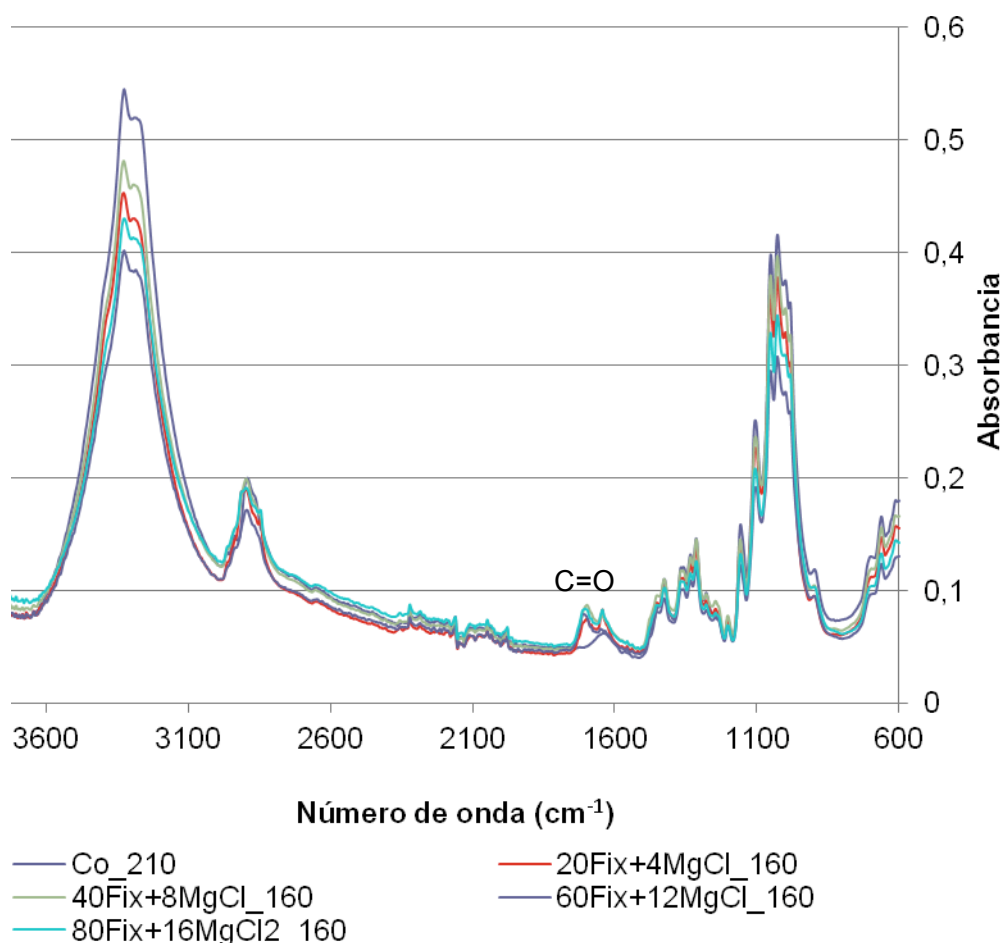
Figura 58. Estructura química del Fixapret CL

Como se muestra en la figura 58 tendremos grupos hidroxilos capaces de reaccionar con los grupos hidroxilos de la celulosa formando moléculas de agua. [268]



Es por ello, que al igual que en el espectro de los tejidos tratados con el agente BTCA, se debería de observar en el espectro de los tejidos tratados con Fixapret CL un pico en la banda de absorción alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$  característica del grupo C=O.

En la figura 59 se muestra el espectro FTIR del textil Co-210 sin tratar y tratado a distintas concentraciones de Fixapret CL y  $\text{MgCl}_2$ .



**Figura 59.** Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de Fixapret CL y  $\text{MgCl}_2$



Al visualizar los espectros del tejido de algodón Co-210 sin tratar y tratado utilizando distintas formulaciones con Fixapret CL, se aprecia un pico alrededor de la banda de absorbancia  $1700\text{ cm}^{-1}$  en las muestras tratadas, no siendo mostrado en la muestra sin tratar. Esta banda de absorbancia es característica de grupo carbonilo, resultado de la reacción de esterificación entre la celulosa y la resina DMDHEU. [269]

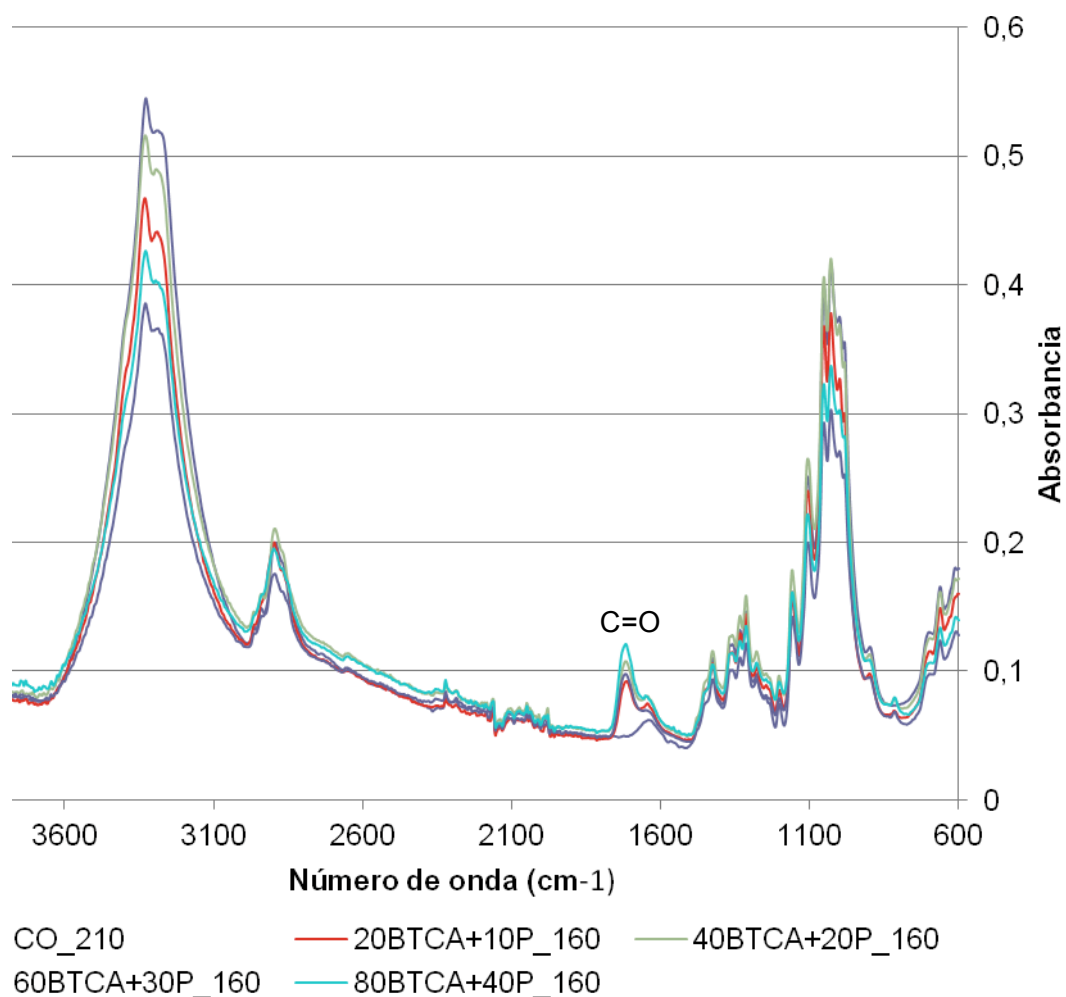
Se toma como referencia para el estudio los valores del ratio calculado como banda de absorbancia 1705 (C=O)/banda de absorbancia 1317 (-CH). Se muestran los resultados en la tabla 26.

**Tabla 26.- Ratio 1729/1317 del tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de Fixapret CL y  $\text{MgCl}_2$**

|                  | Co-210       | 20Fix+4MgCl <sub>2</sub> _160 | 40Fix+8MgCl <sub>2</sub> _160 | 60Fix+12MgCl <sub>2</sub> _160 | 80Fix+16MgCl <sub>2</sub> _160 |
|------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1729             | 0,049        | 0,0572                        | 0,0642                        | 0,0637                         | 0,0681                         |
| 1317             | 0,144        | 0,1358                        | 0,1430                        | 0,1192                         | 0,1252                         |
| <b>1705/1317</b> | <b>0,341</b> | <b>0,4211</b>                 | <b>0,4488</b>                 | <b>0,5345</b>                  | <b>0,5440</b>                  |

Los resultados muestran una clara tendencia a aumentar la cantidad de grupos C=O presentes en el tejido ensayado a mayor concentración de Fixapret CL y  $\text{MgCl}_2$  utilizado en el baño de aplicación. Siendo por tanto el que mayor grado de reticulación muestra el textil 80Fix+40P\_160.

Las muestras tratadas con distintas formulaciones de BTCA y  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  también han sido analizadas mediante espectroscopia FTIR, en la figura 60 se muestran los espectros de los sustratos tratados y sin tratar.



**Figura 60. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de BTCA y NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>**

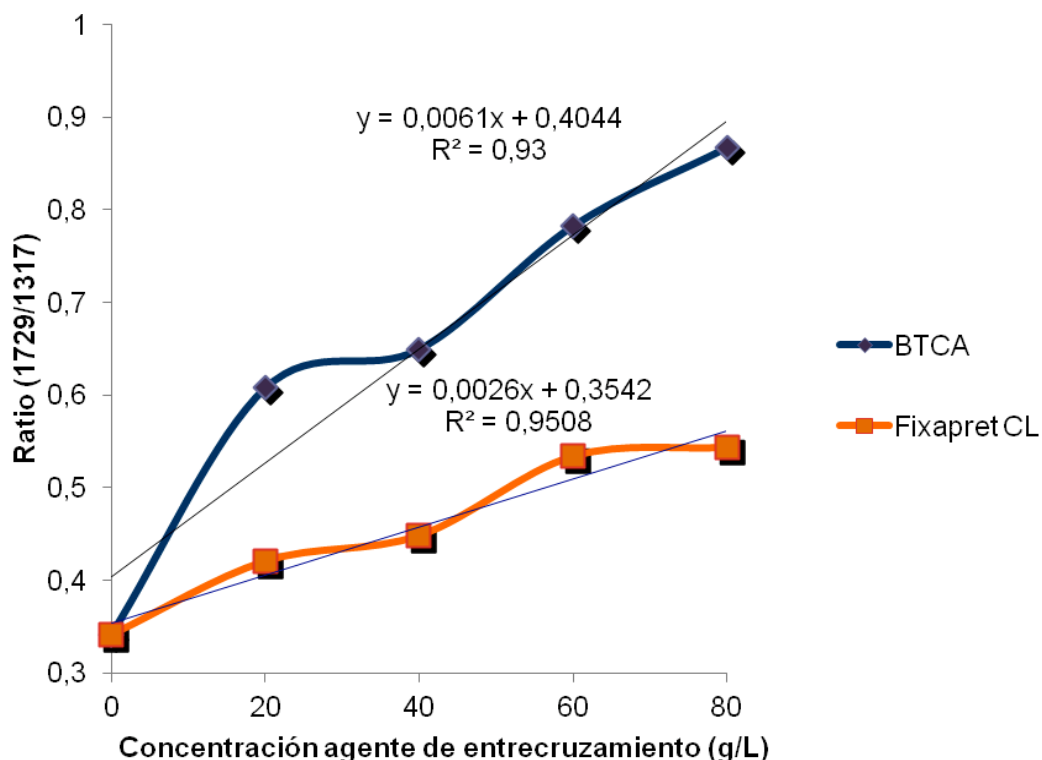
En este caso, la banda característica de la reacción de esterificación entre la celulosa y el ácido aparece en 1729, como ya se ha evaluado y comentado en apartados anteriores. Para evaluar objetivamente el comportamiento de este pico de absorbancia, se estudia el ratio 1729/1317.

**Tabla 27.- Ratio 1729/1317 tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de BTCA y  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$**

|           | Co-210        | 20BTCA+10P<br>_160 | 40BTCA+20P<br>_160 | 60BTCA+30P<br>_160 | 80BTCA+40P<br>_160 |
|-----------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1317      | 0,1445        | 0,1414             | 0,1565             | 0,1196             | 0,1337             |
| 1729      | 0,0493        | 0,0859             | 0,1017             | 0,0937             | 0,1160             |
| 1729/1317 | <b>0,3414</b> | <b>0,6078</b>      | <b>0,6498</b>      | <b>0,7831</b>      | <b>0,8678</b>      |

Lógicamente, del mismo modo que sucede en la operación de acabado con la resina DMDHEU modificada (Fixapret CL), a mayor concentración de BTCA y catalizador utilizado, mayor cantidad de grupos carbonilo se encuentran en el tejido, obteniendo como mejor resultado la formulación utilizada con 80g/L de BTCA y 40 g/L de catalizador.

En la figura 61 se compara la evolución o tendencia creciente del ratio estudiado de cada uno de los tratamientos con distintos agentes al aumentar la concentración del mismo junto el catalizador correspondiente.



**Figura 61. Tendencia creciente del ratio 1729/1317 del tratamiento con BTCA y Fixapret CL utilizando distintas formulaciones.**

Si se comparan las pendientes resultantes de la ecuación obtenida a partir de la línea de tendencia al representar el ratio estudiado respecto la concentración de agente utilizado, se obtiene que el tratamiento con BTCA presenta una pendiente mayor (0,0061) que el tratamiento con Fixapret (0,0026), pudiendo lograr mejor grado de reticulación de la celulosa al utilizar el ácido policarboxílico BTCA como agente de reticulación.

#### **1.4.2. Determinación grupos carboxilo libres. Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)**

La segunda fase de la investigación tiene el principal objetivo de anclar las micro y nanopartículas de distinta naturaleza a las fibras de celulosa. Para ello se estudia la posibilidad de ligar dichas partículas al textil mediante agentes de entrecruzamiento que permitan aumentar la durabilidad de la funcionalidad que proporcionan las distintas materias a estudiar.

El ratio 1729/1317 aporta información sobre la cantidad de grupos C=O presente en el tejido de algodón. El grupo éster puede ser resultado de la reacción de reticulación entre la celulosa y el agente de entrecruzamiento o propio de la estructura química del agente de entrecruzamiento utilizado en el proceso de acabado. En cambio mediante este parámetro no se puede valorar la cantidad de grupos carboxilo libres capaces de reaccionar con otros grupos funcionales.

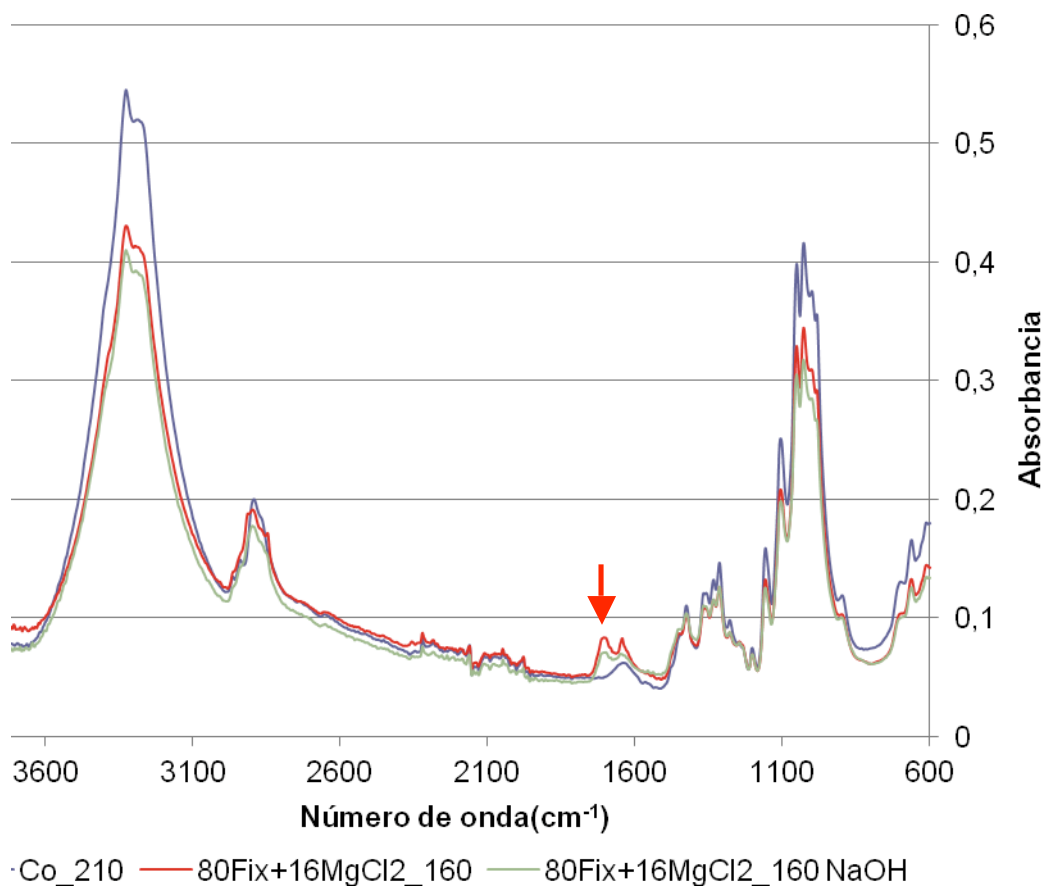
En el presente apartado se establece un método por el cual separar los grupos éster resultado de la reacción de esterificación y los grupos éster característicos de los grupos carboxilo libres. Para ello el tejido tratado ha de someterse a un lavado con NaOH 0,1N teniendo la siguiente reacción:



Los grupos carboxilo del ácido que no han reaccionado con los grupos carboxilo de la celulosa, reaccionan con el hidróxido sódico formando una molécula de agua. De esta forma en el tejido se tendrán los grupos carboxilo en forma de sal,

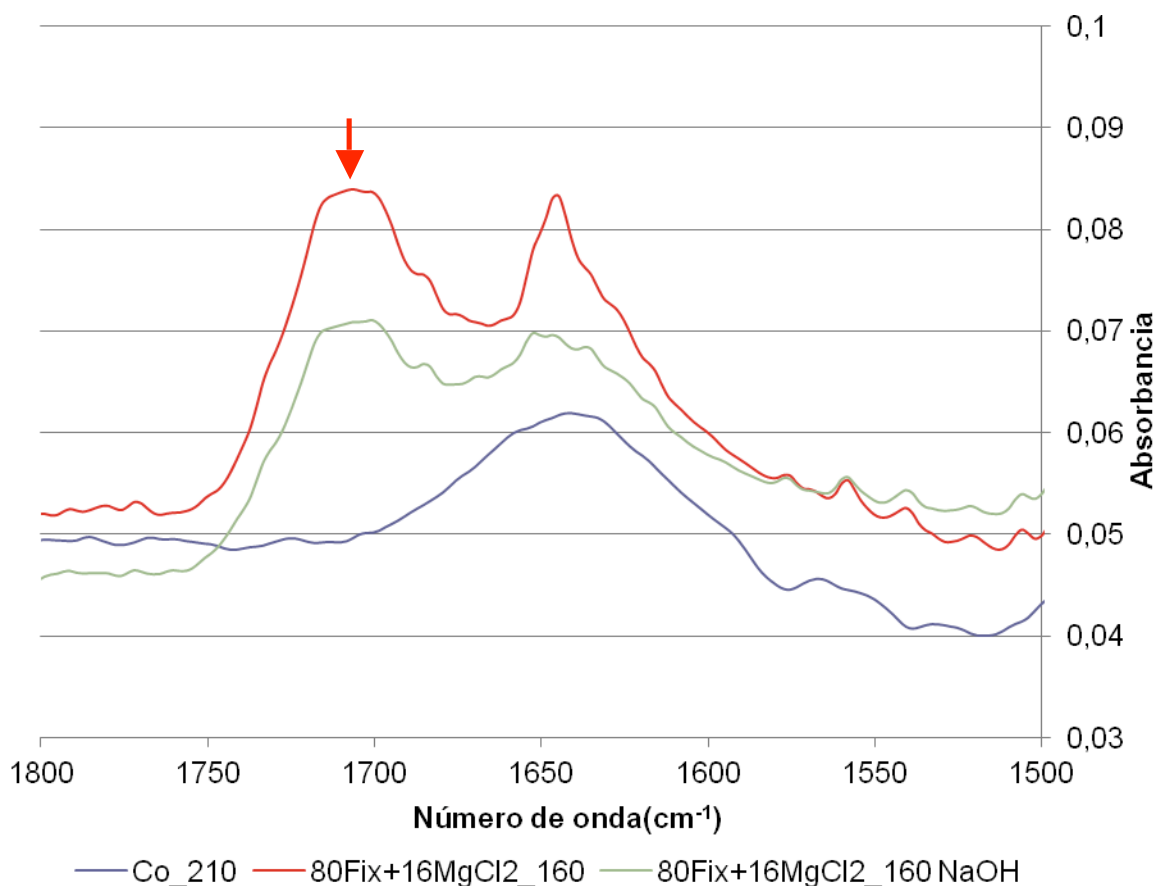
por lo que el análisis del tejido neutralizado con hidróxido sódico debe mostrar una nueva banda de absorción en  $1579\text{ cm}^{-1}$ . [262]

En la figura 64 se muestra el espectro de las tres muestras, el textil sin tratar Co-210, el tejido tratado con  $80\text{ g/L}$  de Fixapret y  $16\text{ g/L}$  de  $\text{MgCl}_2$  y curado a  $160^\circ\text{C}$  y el tejido tratado utilizando el mismo baño de aplicación, curado y lavado con una disolución  $\text{NaOH}$  ( $1\text{N}$ ).



**Figura 62. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con  $80\text{ g/L}$  Fixapret CL y  $16\text{ g/L}$  catalizador con y sin neutralizado**

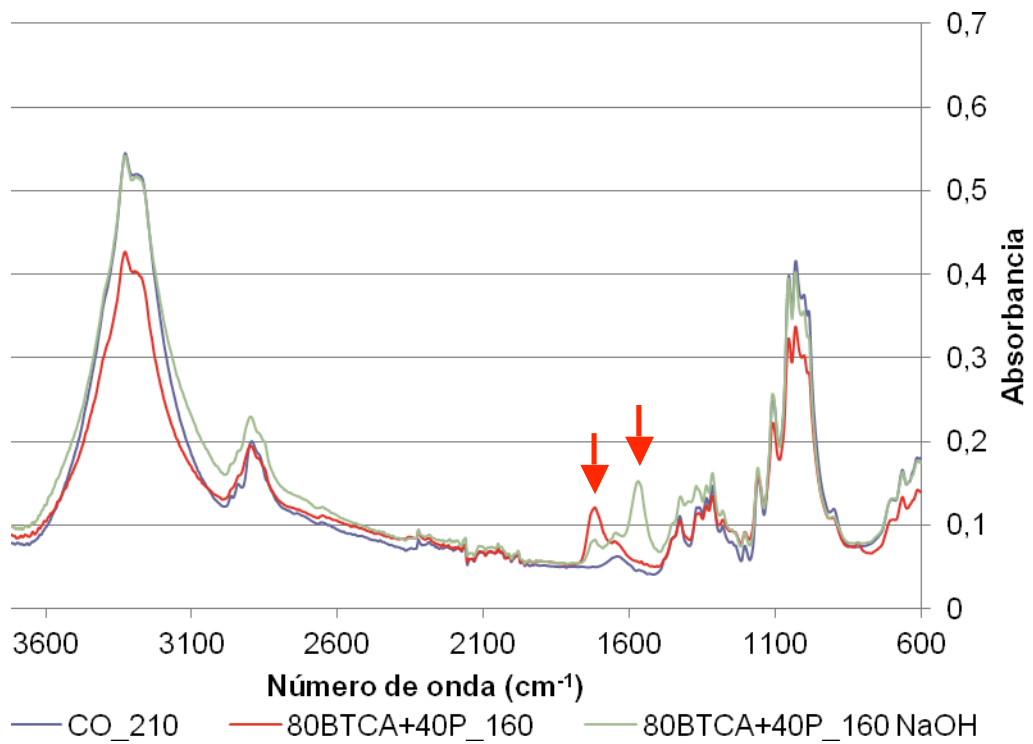
Si se comparan los espectros de los 3 tejidos, se aprecia una diferencia significativa del comportamiento entre las bandas  $1500$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ , con el fin de poder analizar más claramente los espectros de absorbancia en estas bandas, se acotan los ejes en la figura 63.



**Figura 63. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L Fixapret CL y 16 g/L catalizador con y sin neutralizado. Espectro FTIR 1500-1800 cm<sup>-1</sup>**

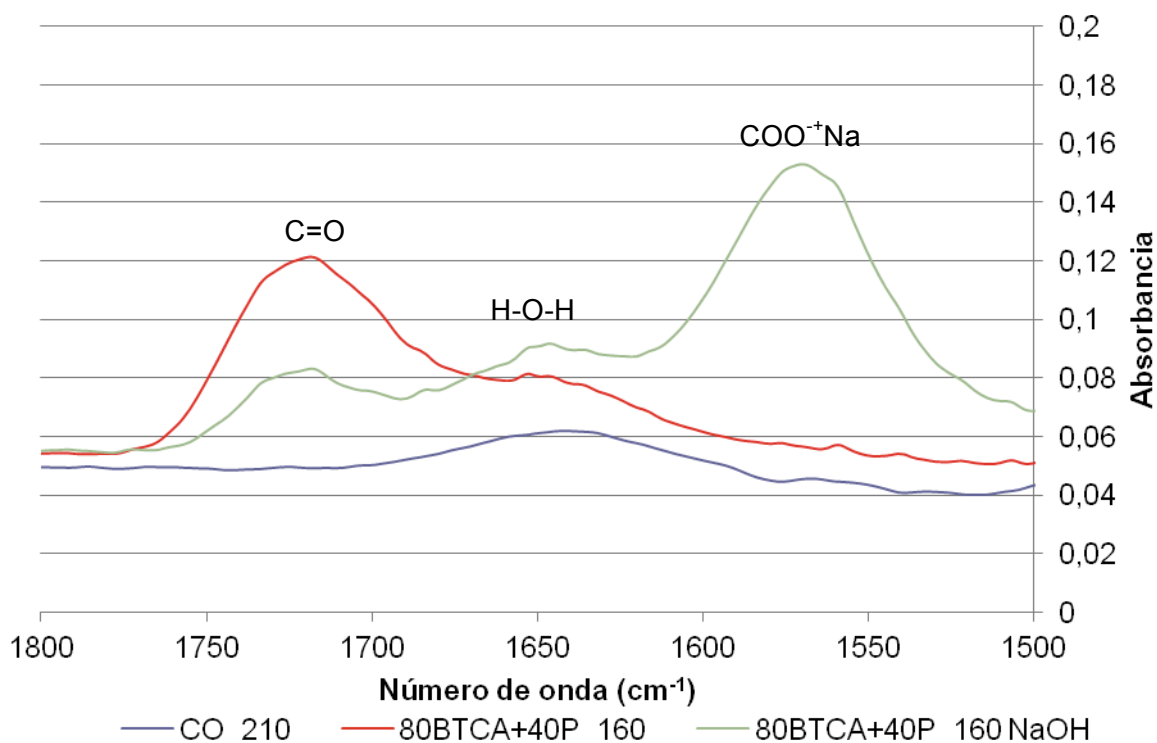
Si se analiza el espectro en esta región, la principal diferencia entre los espectros de los distintos tejidos analizados radica en que ambos tejidos tratados muestran un pico alrededor de la banda 1700 cm<sup>-1</sup> propia del grupo C=O, analizada en el apartado anterior. Al neutralizar el tejido no se observan diferencias.

En la figura 64 se muestran los espectros del tejido sin tratar Co-210, la muestra tratada con 80 g/L de BTCA y 40 g/L de catalizador y curado a 160° C y el tejido tratado utilizando el mismo baño de aplicación, curado y lavado con una disolución NaOH (1N).



**Figura 64. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador con y sin neutralizado**

En la misma zona de espectro que la muestra tratada con Fixapret anterior, se aprecian diferencias de comportamiento, por ello en la figura 65 se muestra el espectro de las bandas de absorbancia entre 1500 y 1800 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 65. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador con y sin neutralizado. Espectro FTIR 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$**

Respecto al espectro de absorbancia representado en la figura 65, el tejido sin tratar Co-210 muestra un pico de poca intensidad alrededor de la banda  $1640 \text{ cm}^{-1}$  propio de la vibración asimétrica de las moléculas de agua. Cuando el tejido se somete a un acabado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador y posteriormente es curado a  $160^\circ\text{C}$ , aparece una banda alrededor de  $1729 \text{ cm}^{-1}$ , característica del grupo éster, estudiado en apartados anteriores, el cual se presenta en el tejido por la reticulación de la celulosa con los grupos carboxilo del ácido BTCA y por los grupos carboxilo pertenecientes al ácido policarboxílico que no han reaccionado con los grupos hidroxilo de la celulosa.

Si el tejido tratado y curado se lava utilizando una disolución con hidróxido sódico, entonces el pico situado en la banda de absorción parece que disminuye de intensidad y aparece otro pico alrededor de la banda  $1579 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda de absorción es característica de  $\text{COO}^{-}\text{Na}$ . Por lo que el estudio de esta banda permite conocer la cantidad de grupos carboxilo libres presentes en el tejido.



A continuación se resume la información aportada por cada una de las bandas de absorción:

- **1317 cm<sup>-1</sup>**: Grupos C-H de la celulosa
- **1729 cm<sup>-1</sup>**: Grupos C=O resultado de la reticulación de la celulosa y propio del ácido policarboxílico.
- **1579 cm<sup>-1</sup>**: Grupos COO<sup>-</sup>+Na, aporta información sobre los grupos carboxilo del ácido BTCA que no han reaccionado con la celulosa y por lo consiguiente quedan libres para poder anclar diversos principios activos.

En la tabla 28 se muestra la absorbancia para cada número de onda de las muestras ensayadas, para poder comparar resultados numéricamente se normalizan las bandas 1729 y 1579 respecto la banda 1317 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 28.- Ratio 1729/1317 y 1579/1317 del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador con y sin neutralizado.**

| Banda de absorción (cm <sup>-1</sup> ) | Co-210  | 80BTCA+40P_160 | 80BTCA+40P_160 NaOH |
|--|---------|----------------|---------------------|
| 1317                                   | 0,14454 | 0,1337         | 0,1603              |
| 1729                                   | 0,04935 | 0,11603        | 0,0799              |
| 1579                                   | 0,04502 | 0,05755        | 0,1455              |
| 1729/1317                              | 0,3414  | <b>0,8678</b>  | 0,4985              |
| 1579/1317                              | 0,3114  | 0,4304         | <b>0,9077</b>       |

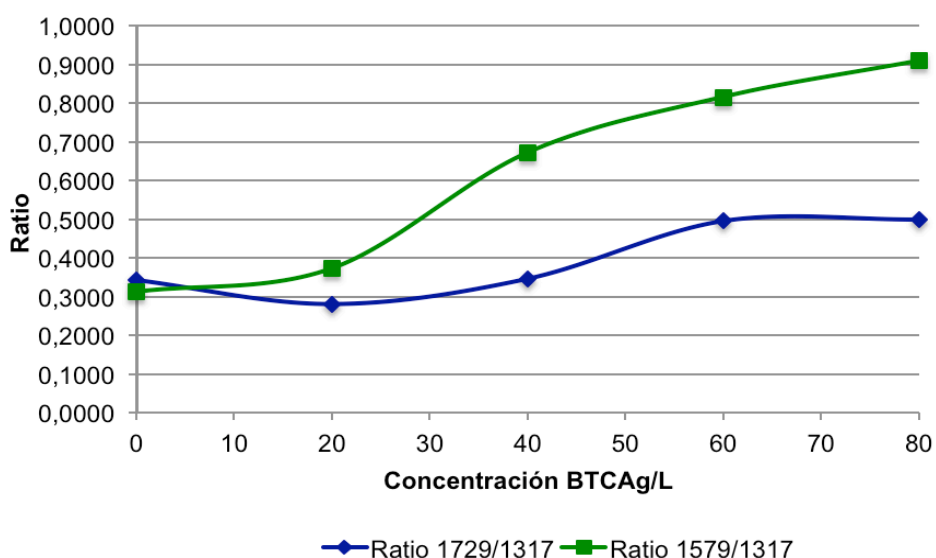
Cuando el tejido es tratado con BTCA junto el catalizador y posteriormente curado y lavado para eliminar todo el ácido que no ha sido reticulado, se incrementa la cantidad de C=O presentes en el tejido de algodón pasando de un ratio 1729/1317 0,3414 (Co-210) a 0,8678, en cambio cuando este sustrato es neutralizado con un baño con hidróxido sódico se logra separar los grupos éster propios de la reticulación 0,4304 y los grupos éster de los grupos carboxilo libres capaces de reaccionar con otros compuestos 0,9077.

Una vez establecido el procedimiento de evaluación de grupos carboxilo libres presentes en el tejido tratado con BTCA e hipofosfito sódico, se cree interesante evaluar este ratio 1579/1317, comparado con el ratio 1729/1317, a los tejidos tratados con distintas concentraciones de BTCA y catalizador curadas y neutralizadas. Todas las muestras han sido lavadas con una disolución de NaOH 0,1N y secadas a 60°C previamente a realizar el ensayo.

**Tabla 29.- Ratio 1729/1317 y 1579/1317 para las muestras tratadas a distintas concentraciones de ácido BTCA y catalizador curadas y posteriormente neutralizadas con NaOH**

| Muestras            | Ratio 1729/1317 | Ratio 1579/1317 |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| Co-210              | 0,3414          | 0,3115          |
| 20BTCA+10P_160 NaOH | 0,2802          | 0,3711          |
| 40BTCA+20P_160 NaOH | 0,3455          | 0,6704          |
| 60BTCA+30P_160 NaOH | 0,4948          | 0,8141          |
| 80BTCA+40P_160 NaOH | 0,4986          | 0,9078          |

Los resultados mostrados en la tabla 29, se representan en la figura 66.



**Figura 66.** Representación de la evolución de los ratios 1729/1317 y 1579/1317 al aumentar la concentración de BTCA y catalizador en el baño de aplicación.

Al conseguir identificar los grupos carboxilo libres y los grupos éster producto de la reacción entre la celulosa y el BTCA, se observa la tendencia a aumentar la cantidad de grupos carboxilo libres presentes en el textil tratado, siendo mayor el ratio 1579/1317 a mayor concentración de ácido y catalizador utilizado en el baño de aplicación.

Por lo contrario la evolución del ratio 1729/1317, el cual indica el grado de esterificación de la celulosa, aumenta significativamente al utilizar 60 g/L de BTCA y 30 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  el ratio respecto la muestra sin tratar, no consiguiendo aumentar este ratio al aumentar la cantidad de BTCA y catalizador a 80 y 40 g/L respectivamente.

#### **1.4.3. Determinación grupos carboxilo libres. Método azul de metileno.**

En el apartado anterior se describe un método, mediante la técnica instrumental FTIR-ATR, por el cual valorar numéricamente la cantidad de grupos carboxilo libres que presenta la celulosa modificada por la reacción entre los grupos hidroxilo de la misma y los grupos carboxilo del agente de entrecruzamiento. Los resultados descritos concluyen que el BTCA, el cual contiene 4 grupos carboxilo, al menos uno de ellos reacciona con la celulosa y los grupos restantes quedan libres, pudiendo reaccionar con demás grupos funcionales de otras materias.

Por lo contrario, los tejidos tratados con el agente de entrecruzamiento basado en una DMDHEU modificada, Fixapret CL, no muestra grupos funcionales libres capaces de reaccionar con otras materias. Estos resultados se corroboran mediante el método azul de metileno por el cual se obtienen los grupos carboxilo libres presentes en el tejido en mmol/100 g de tejido.

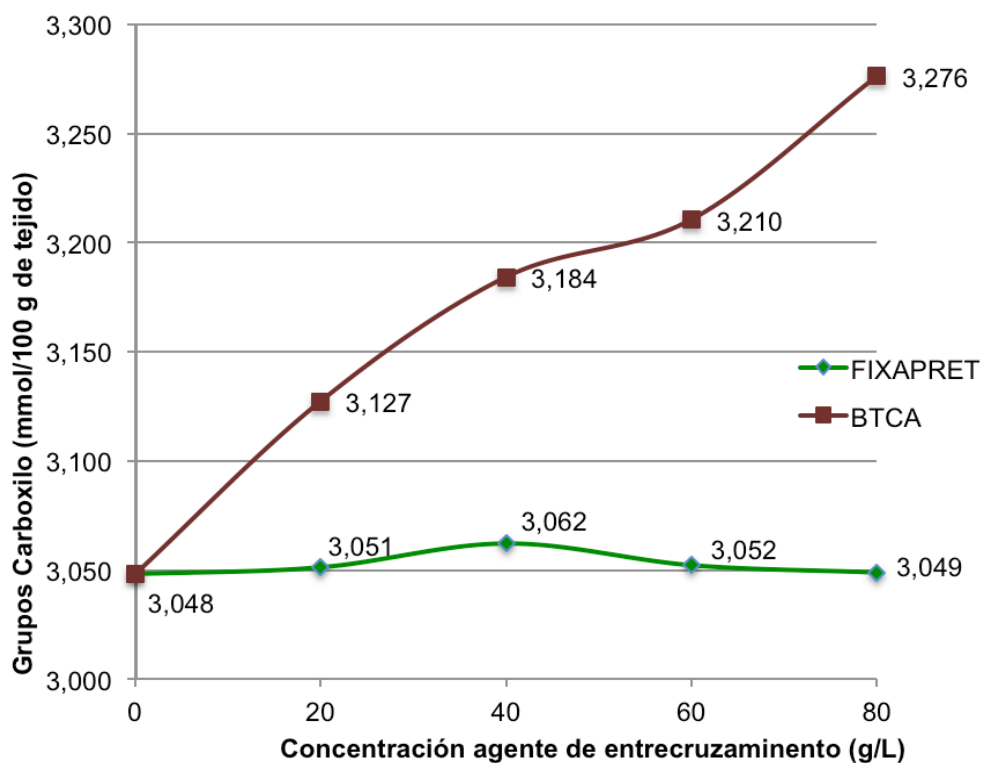
En este apartado se ensayan las muestras tratadas con distintas concentraciones de los dos agentes de entrecruzamiento y sus respectivos catalizadores.

- 80BTCA+40P\_160
- 60BTCA+30P\_160
- 80Fix+16MgCl<sub>2</sub>\_160
- 40BTCA+20P\_160

- 20BTCA+10P\_160
- 40Fix+8MgCl<sub>2</sub>\_160
- 60Fix+12MgCl<sub>2</sub>\_160
- 20Fix+4MgCl<sub>2</sub>\_160

Siguiendo con el procedimiento descrito en el “*apartado III. 2.2.3. Método azul de metileno*” y de acuerdo con los cálculos realizados a partir del análisis de la absorbancia del baño después de haber estado en reposo el tejido tratado durante 20 h. Cálculos descritos en el *apartado IV.1.2.1 Determinación grupos carboxilo libres*, en el cual se estudia la formulación y procedimiento óptimos utilizando el tejido referenciado como Co-115 y el BTCA como agente de entrecruzamiento.

En la figura 67 se muestra la evolución de los grupos carboxilo libres presente en el tejido, según la concentración de agente utilizado.



**Figura 67. Grupos carboxilo (mmol/100 g de tejido) según agente de entrecruzamiento y formulación utilizada**

A simple vista se observa que los tejidos tratados con Fixapret CL y  $MgCl_2$  no presentan grupos carboxilo libres, no existiendo ningún grupo funcional sobre el tejido, a parte de los propios de la celulosa, que reaccione con el azul de metileno, ya que muestra la misma cantidad de grupos carboxilo libres que el tejido sin tratar.

Por lo contrario el aumento de grupos carboxilo libres obtenidos mediante el método azul de metileno es notable aumentando los mmol/100 g de tejido a mayor concentración de ácido policarboxílico y catalizador utilizado. Esto verifica la validez del procedimiento de análisis con la técnica FTIR mediante el análisis del ratio 1579/1317, coincidiendo los resultados con los datos obtenidos con el azul de metileno.

#### **1.4.4. Resistencia a la tracción**

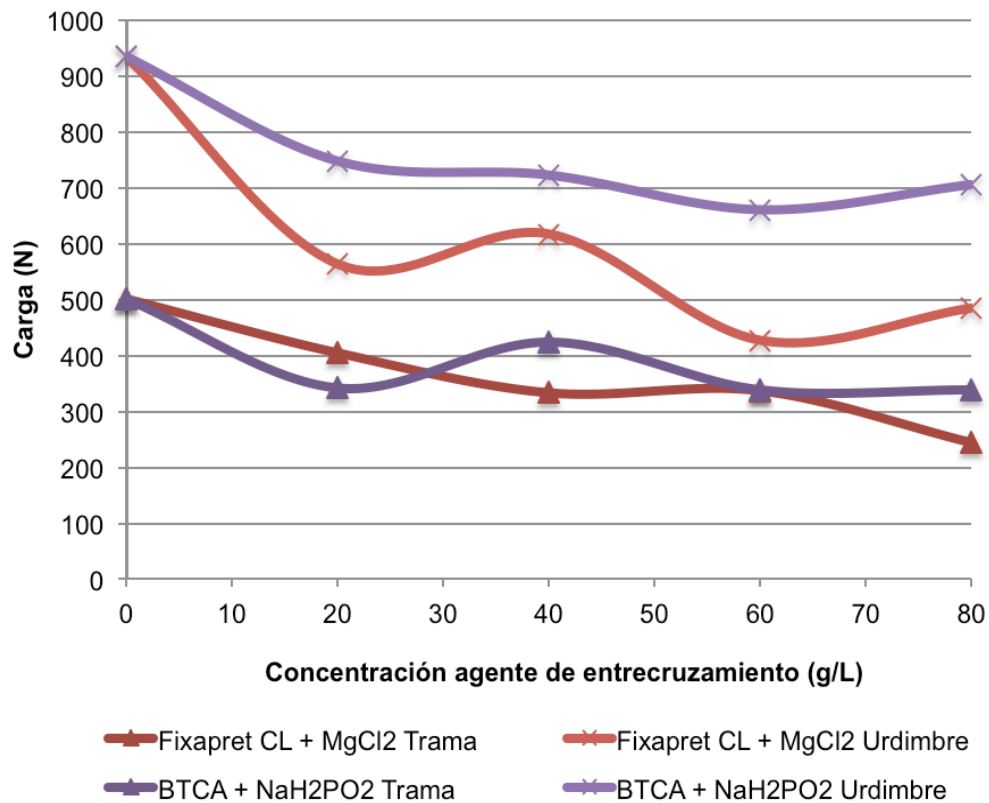
El tratamiento con agentes de entrecruzamiento de la celulosa puede provocar un acortamiento de las cadenas polimérica de la misma, provocando en algunos casos una pérdida de las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción [16, 111, 115].

Con el propósito de comparar la pérdida de resistencia del tejido después del apresto utilizando distintas concentraciones de ambos agentes de entrecruzamiento estudiados, se ensayan las probetas antes y después de cada uno de los tratamientos con distintas formulaciones. Para ello se utiliza el dinamómetro y los ensayos se realizan de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 13934-1. En la tabla 30 se muestran los valores de carga (N) obtenidos en cada una de las probetas ensayadas, diferenciándose los valores de las probetas ensayadas en sentido trama y en sentido urdimbre.

**Tabla 30.- Resistencia a la tracción de los tejidos tratados con BTCA y Fixapret CL con sus correspondientes catalizadores utilizando distintas concentraciones en el baño de aplicación**

|   |          | Carga (N) |         |         |         |         |
|---|----------|-----------|---------|---------|---------|---------|
|   |          | 0         | 20      | 40      | 60      | 80      |
| Fixapret CL + MgCl <sub>2</sub>         | Trama    | 501,52    | 405,02  | 333,47  | 337,17  | 244,42  |
|   | Urdimbre | 933,88    | 562,695 | 616,32  | 426,17  | 483,735 |
| BTCA + NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> | Trama    | 501,52    | 342,08  | 424,235 | 338,91  | 338,81  |
|   | Urdimbre | 933,88    | 746,805 | 721,66  | 659,575 | 704,555 |

Estos mismos valores son representados en la figura 68, diferenciándose la pérdida de la resistencia a la tracción, tomando como referencia de estudio la carga en N, para cada una de las formulaciones de baño utilizadas, observando la evolución dependiendo la concentración de agente utilizado. Se diferencian, del mismo modo que en la tabla 30, los valores obtenidos en dirección trama y urdimbre según el agente y catalizador utilizado.



**Figura 68. Resistencia a la tracción de los tejidos tratados con BTCA y Fixapret CL con sus correspondientes catalizadores utilizando distintas concentraciones en el baño de aplicación**

En ambos casos se aprecia una modificación de las propiedades mecánicas del tejido Co-210 al ser tratado con agentes de entrecruzamiento. Del mismo modo, ambos comportamientos son similares, ya que a mayor concentración de agente utilizado, ya sea ácido policarboxílico o la resina DMDHEU modificada con bajo contenido de formaldehído, mayor pérdida de resistencia presenta en el tejido, efecto del acabado realizado. Esto puede ser debido tanto al acortamiento de las cadenas poliméricas, como bien se ha comentado anteriormente, o por la degradación de la celulosa ocasionada por las altas temperaturas utilizadas durante la etapa de curado.

Si se compara según la naturaleza del agente de entrecruzamiento empleado en el baño de impregnación, el tejido tratado con BTCA presenta menor pérdida de resistencia que el tejido tratado con Fixapret CL, tanto en sentido urdimbre como en sentido trama.

### 1.4.5. Conclusiones parciales

En el presente apartado se establece un método, mediante la técnica instrumental FTIR-ATR, por el cual valorar numéricamente la cantidad de grupos carboxilo libres que presenta la celulosa modificada por la reacción entre los grupos hidroxilo de la misma y los grupos carboxilo del agente de entrecruzamiento.

Los resultados descritos concluyen que el BTCA, el cual contiene 4 grupos carboxilo, al menos uno de ellos reacciona con la celulosa y los grupos restantes quedan libres, pudiendo reaccionar con demás grupos funcionales de otras materias. Por lo contrario, los tejidos tratados con el agente de entrecruzamiento basado en una DMDHEU modificada, Fixapret CL, no muestra grupos funcionales libres capaces de reaccionar con otras materias. Estos resultados se corroboran mediante el método azul de metileno por el cual se obtienen los grupos carboxilo libres presentes en el tejido en mmol/100 g de tejido.

Ambos agentes de entrecruzamiento se comparan utilizando distintas concentraciones del mismo junto su respectivo catalizador, observando en ambos casos que a mayor concentración de agente, mayor grado de entrecruzamiento se produce valorando el ratio 1729/1317. Si se compara la naturaleza del agente, el ácido policarboxílico obtiene mayor grado de entrecruzamiento que el Fixapret CL.

Respecto la pérdida de resistencia a la tracción ocasionada por el tratamiento del tejido de algodón con ambos agentes, ambos acabados ocasionan una pérdida de resistencia, en cambio la resina DMDHEU modificada con bajo contenido de formaldehído produce un peor comportamiento ante este ensayo, tanto en sentido trama como en sentido urdimbre.



## 2. Funcionalización del tejido de algodón

Esta parte de la investigación se centra en funcionalizar el tejido de algodón mediante la aplicación de micro y nanopartículas de distinta composición sobre el sustrato textil, con el objeto de mejorar el bienestar del usuario de la prenda confeccionada con el tejido acabado.

Con el fin de verificar e incluso completar la información facilitada por el mismo proveedor de productos, primeramente se caracterizan las distintas micro y nanopartículas, referenciadas como TPB3, TPB30, MKSF, MK10 y  $\text{TiO}_2$ , éstas. Se visualiza el estado, tamaño y forma de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), ya que comparándolo con el microscopio electrónico de barrido (SEM) permite obtener sobre materiales de naturaleza no conductora imágenes de muy buena calidad de la materia ensayada utilizando grandes aumentos. Éstas mismas muestras son ensayadas mediante la técnica instrumental de microscopía electrónica de barrido sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), por el cual se pueden obtener los elementos químicos que componen la materia así como el porcentaje en peso que presentan.

Seguidamente se estudia el sistema de aplicación que mayor cantidad de partículas deposite sobre las fibras de algodón. Este estudio se realiza utilizando las partículas de dióxido de titanio, suponiendo que el resultado obtenido al comparar ambos sistemas de aplicación, pulverizado y fulardado, sería reproducible para el acabado utilizando las demás partículas. Se compara el comportamiento de las muestras tratadas sometidas a 5 ciclos de lavado, observando la pérdida de % de peso de titanio sobre un área del tejido analizado mediante SEM-EDX.

Con el fin de aumentar la durabilidad del efecto producido por la deposición de las partículas a las fibras, se estudia la incorporación en el baño de aplicación, del sistema que mejor resultados ha obtenido, de un agente de ligante, utilizando una resina acrílica y el ácido policarboxílico BTCA según las variables que han ofrecido mejor resultado en cuanto a la capacidad de entrecruzamiento con menor nivel de amarilleamiento expuestas en el capítulo anterior. Se compara tanto el efecto de ligante como el posible boqueo de la función aportada por la micro o nanopartículas utilizada, comparando el comportamiento de los tejidos tratados con las distintas

partículas y agente de anclaje con los resultados de los tejidos tratados con el baño de aplicación sin utilizar ningún producto auxiliar. Para evaluar la función de desprendimiento de iones y protección ultravioleta de las muestras, se utiliza un iómetro y un sistema que permite la determinación del UPF (factor de protección ultravioleta), ambos descritos en los apartados III. 2.3.1 Métodos para evaluar la funcionalización del tejido.

Todos los estudios de esta segunda fase de la investigación se han realizado utilizando el tejido Co-210, caracterizado en la tabla 10 del “*apartado III.1.3. Tejidos*”. Ya que es el que mayor % de impregnación obtiene y por tanto el que mayor cantidad de disolución y por ello mayor cantidad de partículas retiene.

## 2.1. Caracterización de las micro-nanopartículas

Dada la falta de información de las hojas técnicas aportadas por el proveedor de las micro y nanopartículas a utilizar, en el presente apartado se caracteriza cada uno de los productos mediante microscopía electrónica de barrido complementada con el análisis elemental mediante espectrometría de rayos X de dispersión de energías (EDX) y el software INCA. Por lo que se han utilizado dos microscopios del servicio de microscopía de la UPV.

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) permite visualizar las partículas utilizadas en la investigación. Para ello se toman microfotografías con pocos aumentos, con el objeto de ver la distribución de tamaños y a mayor aumentos con el propósito de caracterizar la forma de las micro y nanopartículas. Esta tecnología permite trabajar con poco voltaje sobre muestras no conductoras de la electricidad obteniendo muy buena calidad de la imagen obtenida como se podrá comprobar en las imágenes mostradas a continuación y facilitando el trabajo del analista que deberá dedicar menos tiempo a la obtención de las imágenes.

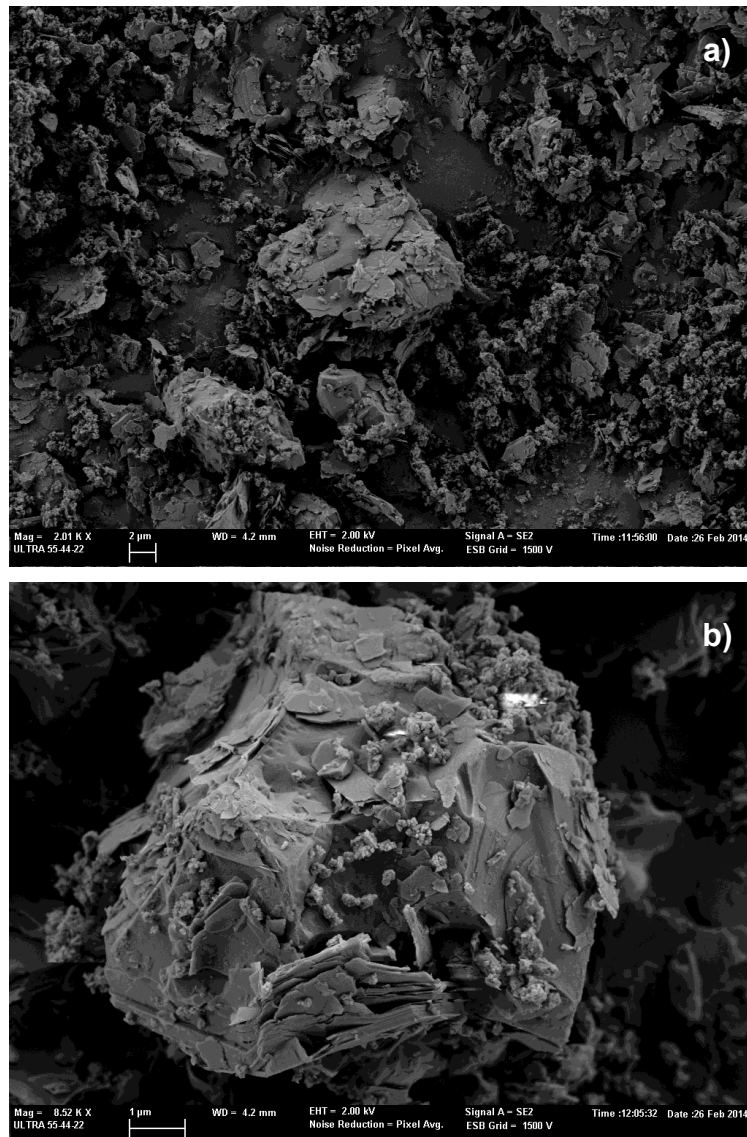
El microanálisis efectuado mediante la microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X, aporta información sobre la composición de la partícula analizada mostrándose el espectro, así como el porcentaje de peso de los elementos

químicos presentes en cada producto mediante la realización de un análisis puntual sobre la misma partícula.

Previamente al microanálisis químico, las muestras fueron recubiertas con una fina capa de grafito conductor en un evaporador. La observación de las muestras para la selección de la zona o más concretamente la partícula a analizar se realizó con el microscopio Jeol JSM-6400 a un voltaje de 10 kV. Hay que tener en cuenta que para hacer conductora la muestra y poder ser analizada se ha desestimado el uso de metales que podrían estar presentes en la propia partícula a analizar y enmascarar el resultado, por ello se ha recurrido a realizar un recubrimiento de grafito. Este hecho influye en los resultados del microanálisis, ya que éste se compone básicamente de carbono, elemento integrante de la muestra y que debe ser eliminado al proceder parte del recubrimiento. Es por ello que se ha procedido a eliminar el carbono a la hora de calcular el % en peso de cada elemento químico presente en la materia.

### **2.1.1. Micropartículas TPB3**

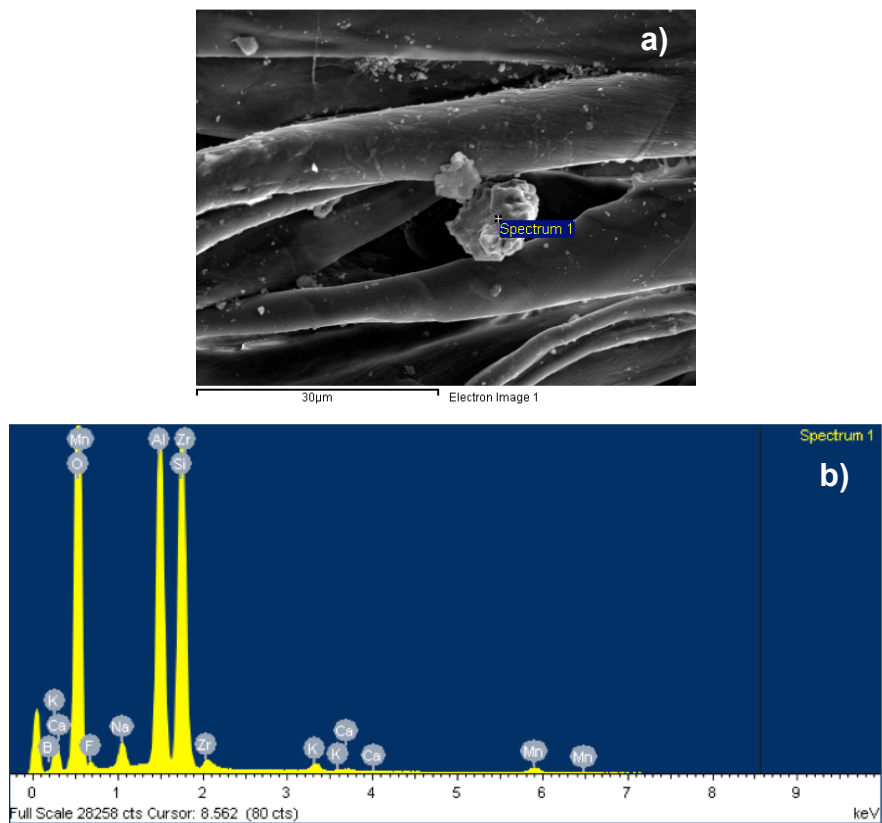
En la figura 69 se muestra el aspecto que presentan las micro-partículas de silicio *TPB3*.



**Figura 69. Microfotografías micropartículas TPB3 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 5000 aumentos.**

Según la información recibida por el proveedor, estas partículas deberían presentarse en el rango de tamaños próximos a los 3 µm. Como se puede ver en las imágenes mostradas de la figura 68, la distribución de tamaños de las partículas con referencia TPB3 es muy amplia, visualizando partículas desde aproximadamente 50 nm hasta unas 15-20 µm, tal y como se aprecia en la partícula mostrada en la microfotografía a 5000 aumentos donde se aprecia claramente que el tamaño excede de los 3 µm indicados.

En la parte superior de la figura 70 se presenta la microfotografía tomada por electrones retrodispersados, en la cual se muestra la zona sobre la que se ha realizado el análisis. En la parte inferior de la figura 69 se presenta el espectro EDX resultado del análisis.



**Figura 70. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra TPB3 mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b)**

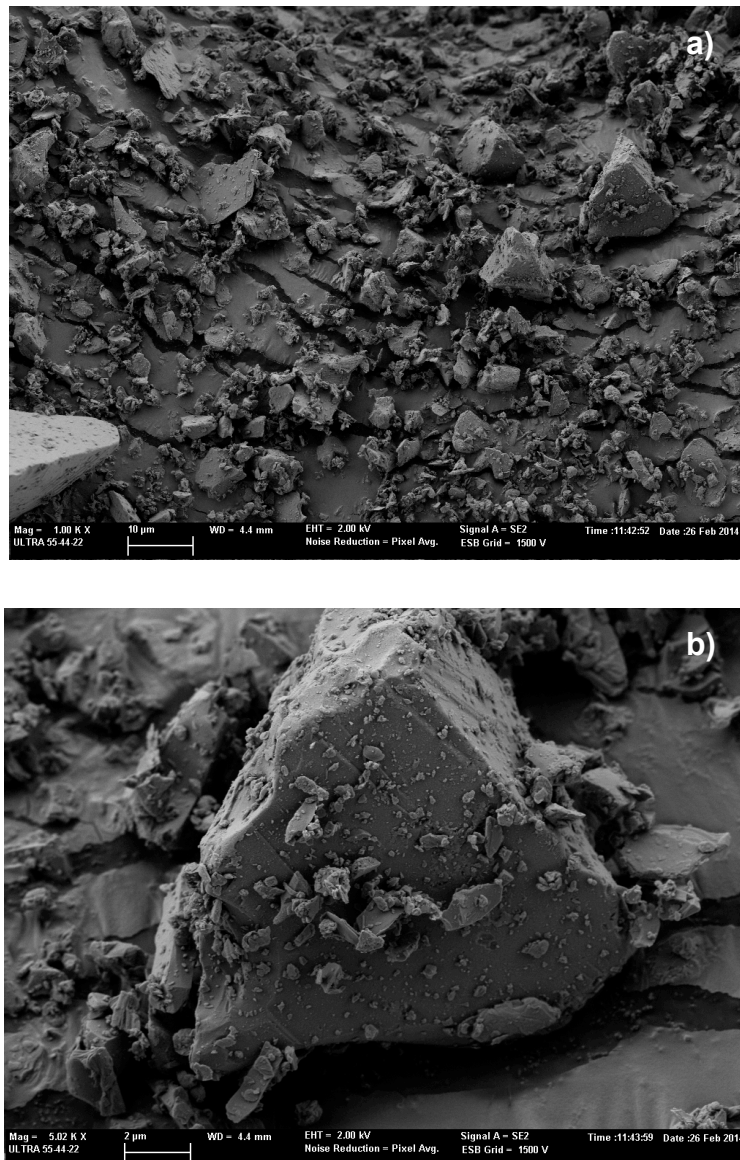
En las tabla 31 se recogen los resultados del análisis EDX de la partícula analizada en la figura 70, mostrándose el porcentaje en peso de los elementos químicos presentes.

**Tabla 31.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 69 correspondientes a la muestra TPB3 (valores expresados en % en peso).**

| Elemento químico | %     |
|------------------|-------|
| B                | 11,90 |
| O                | 51,89 |
| F                | 3,03  |
| Na               | 1,38  |
| Al               | 11,75 |
| Si               | 16,37 |
| K                | 0,71  |
| Ca               | 0,16  |
| Mn               | 0,37  |
| Fe               | 0,11  |
| Zr               | 2,34  |

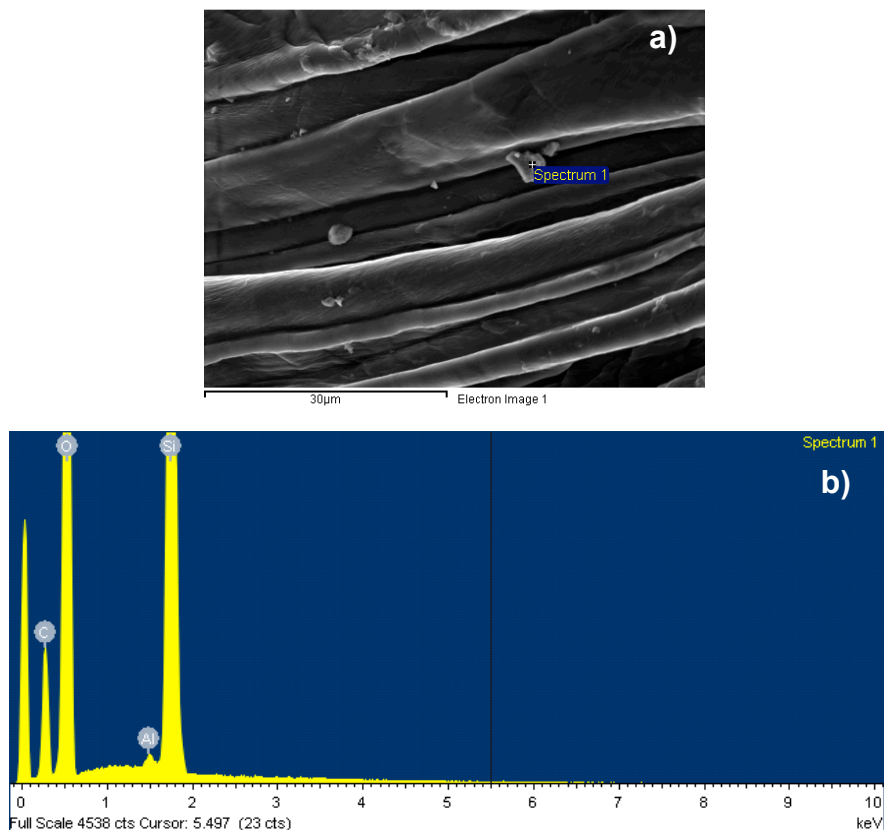
### 2.1.2. Micropartículas TPB30

En la figura 71 se muestra el aspecto que presentan las micro-partículas de silicio *TPB30*. Observándose que, del mismo modo que en las micropartículas referenciadas como *TPB3*, la distribución de tamaños de las partículas es muy amplia, visualizando partículas con la ayuda del FSEM y de la escala que este facilita se pueden observar tamaños desde aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  hasta alrededor de 40  $\mu\text{m}$ , dimensiones que se aprecian en la partícula mostrada en la microfotografía a 5000 aumentos. Esta diferencia de tamaños puede ser debida a la rotura de las partículas de mayor tamaño (20-40  $\mu\text{m}$ ), dando partículas de menor diámetro. En la figura 70.b se observan ambos tamaños comentados, ya que sobre la superficie de la partícula de unos 40  $\mu\text{m}$  se aprecian micro e incluso en algunos casos nanopartículas.



**Figura 71. Microfotografías micropartículas TPB30 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 5000 aumentos.**

En la figura 71.a) se presenta la microfotografía tomada por electrones retrodispersados, en la cual se muestra la zona sobre la que se ha realizado el análisis y en la figura 71. b) se presenta el espectro EDX resultado del análisis.



**Figura 72. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra TPB30 mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b)**

En las tabla 32 se recogen los resultados del análisis EDX de la partícula analizada en la figura 72, mostrándose el porcentaje en peso de los elementos químicos presentes.

**Tabla 32.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 72 correspondientes a la muestra TPB30 (valores expresados en % en peso).**

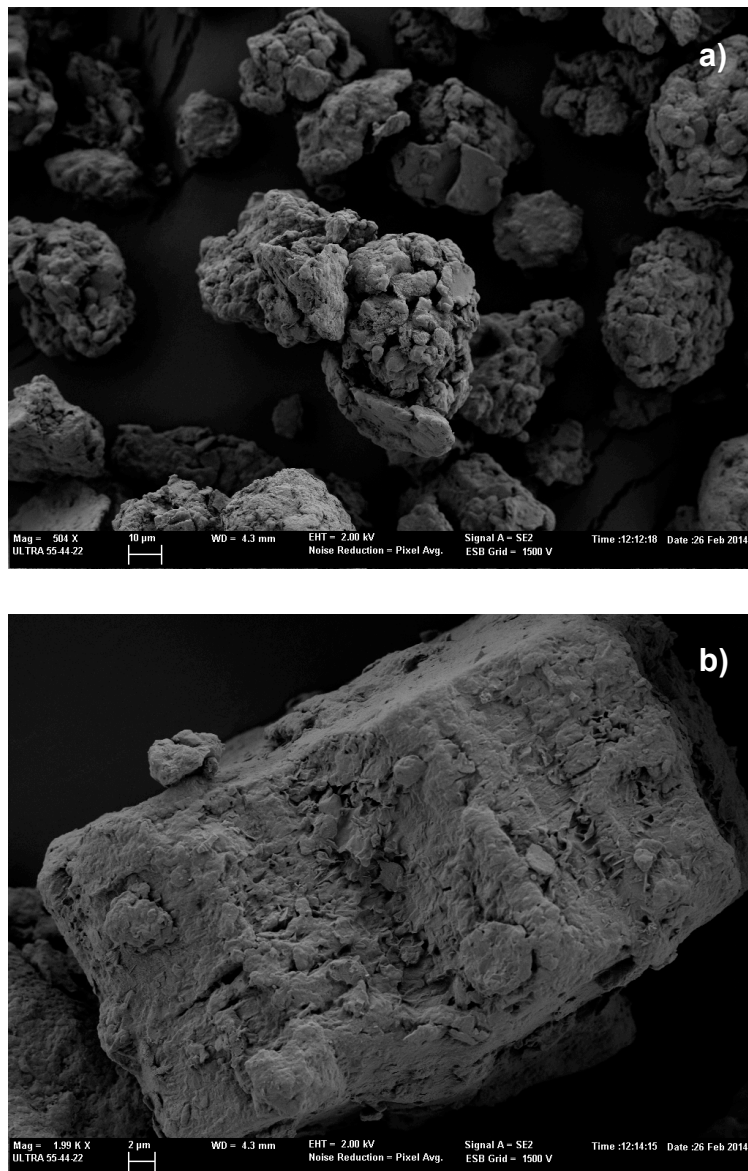
| Elemento químico | % en peso |
|------------------|-----------|
| O                | 56,44     |
| Al               | 0,32      |
| Si               | 43,24     |



### **2.1.3. Micropartículas MKSF**

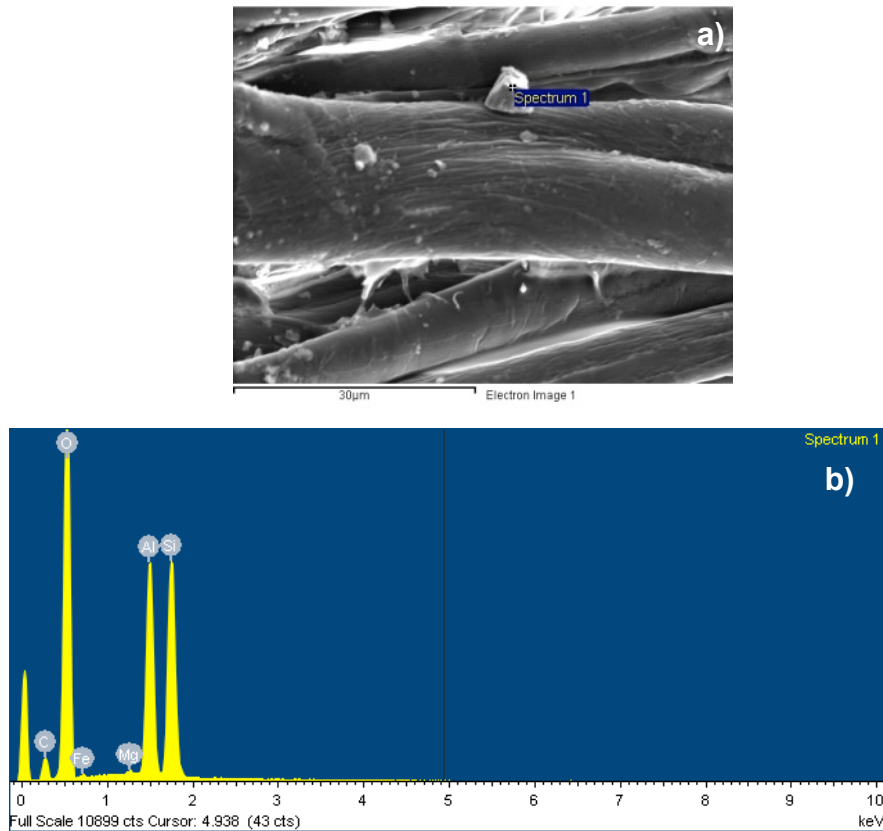
En la figura 73 se muestran dos microfotografías a distintos aumentos con el fin de visualizar el aspecto, forma y tamaño que presentan las micro-partículas de silicio referenciadas como MKSF.

El tamaño de las micropartículas oscila entre aproximadamente 1-90  $\mu\text{m}$ , cabe destacar que se han tomado diversas imágenes de la muestra con el fin de valorar la distribución de tamaños, incluyéndose en el trabajo una elección de dos microfotografías como representación de la muestra analizada. La forma de estas partículas es irregular, encontrando similitud a piedras rocosas en tamaño micrométrico.



**Figura 73. Microfotografías micropartículas MKSF obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 500 aumentos y b) a 2000 aumentos.**

En la figura 73.a) se presenta la microfotografía tomada por electrones retrodispersados, en la cual se muestra exactamente la zona sobre la que se ha realizado el análisis y en la figura 72.b) se presenta el espectro EDX resultado del microanálisis.



**Figura 74. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra MKSF mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b)**

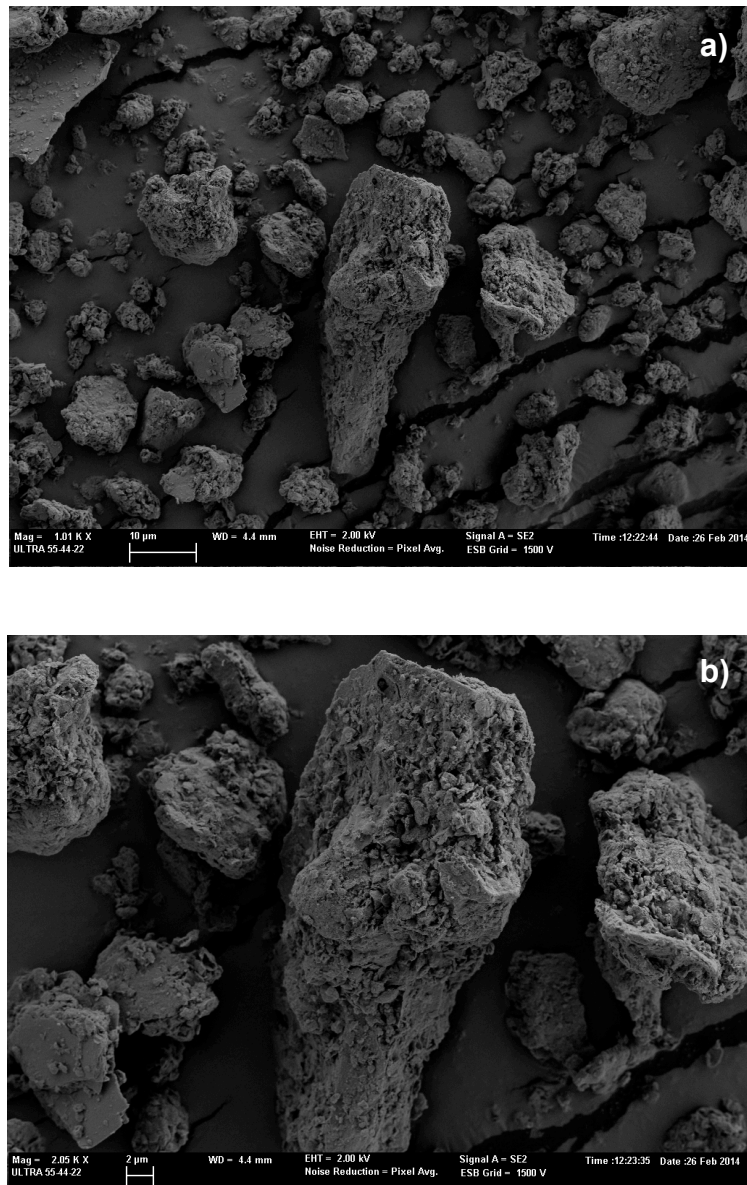
En la tabla 33 se muestran los resultados del análisis EDX de la partícula analizada mostrada en la figura 74, mostrándose el porcentaje en peso de los elementos químicos presentes.

**Tabla 33.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 74 correspondientes a la muestra MKSF (valores expresados en % en peso).**

| Elemento químico | % en peso |
|------------------|-----------|
| O                | 55,08     |
| Mg               | 0,27      |
| Al               | 18,05     |
| Si               | 23,97     |
| Fe               | 2,64      |

### 2.1.4. Micropartículas MK10

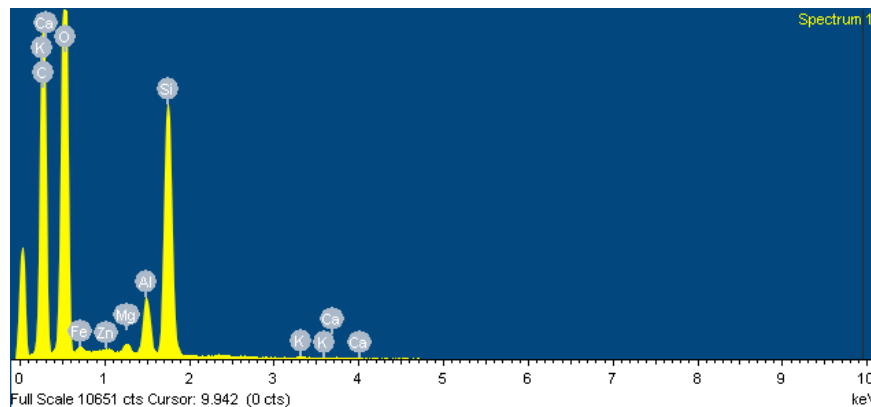
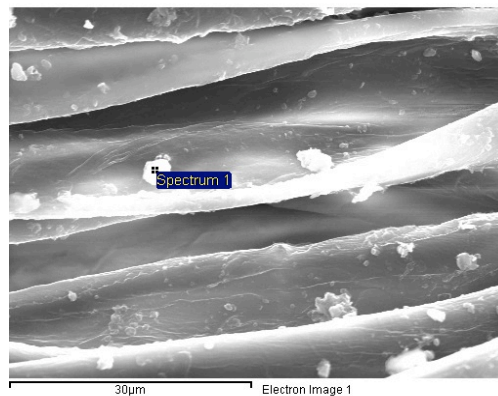
En la figura 75 se muestra el aspecto que presentan las micro-partículas de silicio *MK10*.



**Figura 75.** Microfotografías micropartículas MK10 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 2000 aumentos.

Como se puede ver en las imágenes mostradas de la figura 75, la distribución de tamaños de las partículas con referencia MK10 es muy amplia, observando partículas inferiores a  $1\ \mu\text{m}$  y partículas de alrededor de  $40\ \mu\text{m}$  de tamaño, tal y como se aprecia en la partícula mostrada en la microfotografía a 2000 aumentos.

En la imagen superior de la figura 76 se presenta la microfotografía tomada por electrones retrodispersados, en la cual se muestra la zona sobre la que se ha realizado el análisis. En la parte inferior de la figura 76 se presenta el espectro EDX resultado del análisis.



**Figura 76. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra MK10 mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b)**

En la tabla 34 se recogen los resultados del análisis EDX de la partícula analizada en la figura 76, mostrándose el porcentaje en peso de los elementos químicos presentes.

**Tabla 34.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 76 correspondientes a la muestra MK10 (valores expresados en % en peso).**

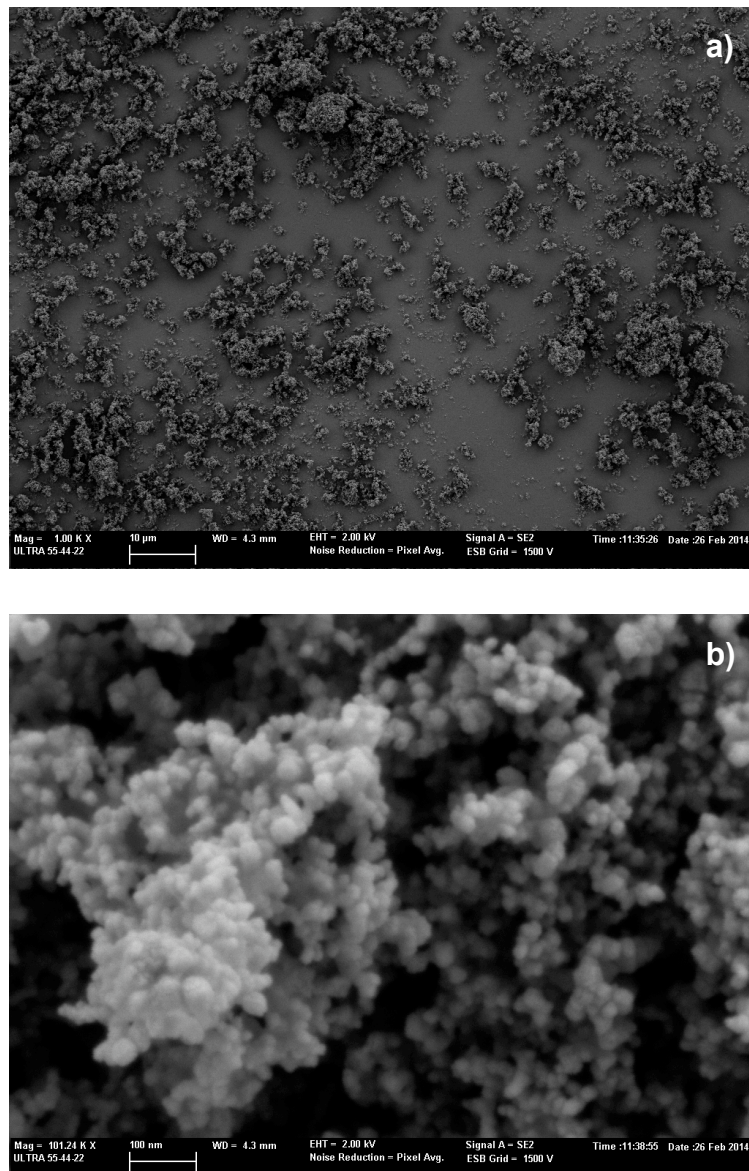
| Elemento químico | % en peso |
|------------------|-----------|
| O                | 59,74     |
| Mg               | 0,87      |
| Al               | 4,97      |
| Si               | 27,73     |
| K                | 0,38      |
| Ca               | 0,26      |
| Fe               | 5,57      |
| Zn               | 0,48      |

### 2.1.5. Nanopartículas TiO<sub>2</sub>

En la figura 77 se muestra la forma y tamaño que presentan las partículas de dióxido de titanio. Se observa el tamaño nanométrico de éstas, pudiendo denominarlas nanopartículas TiO<sub>2</sub>.

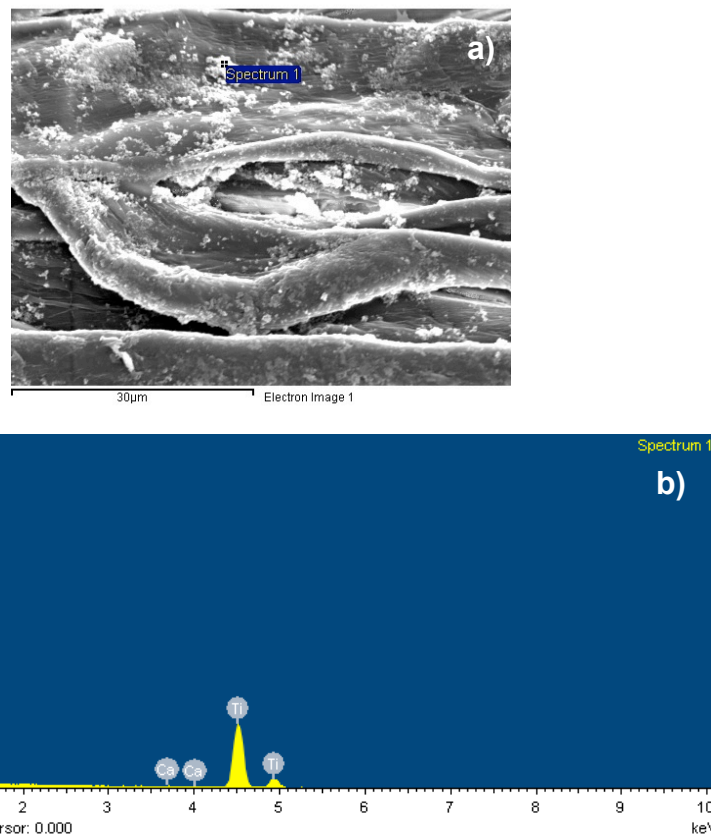
Con el fin de poder visualizarlas más detalladamente, se muestra el producto utilizando 10.000 aumentos, figura 76.b, al observar dicha imagen se ve que las nanotículas presentan una forma esférica de unos 20-30 nm de diámetro coincidiendo este hecho con la información facilitada por el suministrador del producto.





**Figura 77. Microfotografías micropartículas MK10 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 10.000 aumentos.**

En la imagen 77.a se presenta la microfotografía tomada mediante electrones retrodispersados, en la cual se muestra la zona sobre la que se ha realizado el análisis. En la parte inferior de la figura 77 se presenta el espectro EDX resultado del análisis.



**Figura 78.** Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra  $\text{TiO}_2$  mostrando las partículas analizadas (a) y el correspondiente análisis EDX (b)

En la tabla 35 se recogen los resultados del análisis EDX de la partícula analizada en la figura 78, expresando el porcentaje en peso de los elementos químicos presentes.

**Tabla 35.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 78 correspondientes a la muestra  $\text{TiO}_2$  (valores expresados en % en peso).**

| Elemento químico | % en peso |
|------------------|-----------|
| O                | 56,38     |
| Ca               | 0,25      |
| Ti               | 43,36     |



### 2.1.6. Conclusiones parciales

Se han presentado los resultados de la caracterización realizada mediante FESEM y SEM-EDX de las partículas que se van a utilizar durante esta segunda fase de la investigación. La importancia de este apartado radica en la necesidad de obtener caracterizaciones de las partículas con el objeto de poder establecer un procedimiento que permita analizarlas una vez depositadas sobre los tejidos.

De los resultados obtenidos se puede concluir que cada producto presenta partículas de tamaño reducido, excepto el  $\text{TiO}_2$  que se encuentra en el rango de los nanómetros, todas las demás partículas son de tamaño micrométrico presentado un rango muy amplio de diámetros, desde 0,1 a 90  $\mu\text{m}$  en algunos casos. El producto que contiene partículas de silicio más pequeñas es el TPB3 (0,1 - 20  $\mu\text{m}$ ), seguido de TPB30 (0,1 - 40  $\mu\text{m}$ ) y MK10 (1 - 40  $\mu\text{m}$ ) y por último las partículas de MKSF (1 - 90  $\mu\text{m}$ ). Todas estas presentan una composición distinta, coincidiendo en que los principales elementos químicos son el silicio y el oxígeno, siendo este último el que mayor % de peso contienen en cada una de las muestras. También se han encontrado diversos elementos, aunque en porcentajes inferiores, como el magnesio, aluminio, potasio, calcio, hierro, zinc,...

Como su propio nombre indica, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , presentan una distribución de tamaños a escala nanométrica, entre 20 y 30 nm, siendo generalmente bastante esféricas. Como resultado del microanálisis con EDX se desprende que el principal elemento es el oxígeno y el titanio, presentándose también calcio pero en menor cantidad.

Al aplicar las partículas estudiadas sobre la fibra de algodón la eficacia del proceso se podrá estudiar en base al estudio de éstos compuestos que no se encuentran en la celulosa.

## 2.2. Comparación sistemas de aplicación de nanopartículas

El objeto de este estudio es la comparación de distintos sistemas de aplicación de partículas de tamaño micro y nanométrico sobre las fibras de algodón. Para ello se recurre al estudio de procesos tan dispares como son la impregnación mediante fulard y la aplicación del baño sobre la superficie del tejido mediante pulverizado. Ya que en la aplicación mediante fulard el tejido se sumerge en el baño de aplicación depositado en la cubeta para posteriormente ser exprimido, en cambio la aplicación de pulverizado permite aplicar el producto utilizando menor relación de baño, en este caso generalmente se realiza tan solo por una cara del tejido a tratar, aunque cabe la posibilidad de aplicar el producto por las dos caras.

En trabajos anteriores ya se ha demostrado que el agotamiento no es el proceso más apropiado para incorporar microcápsulas a los textiles. El proceso de aplicación mediante agotamiento se ha descartado porque este método es apropiado para aquellos productos que presentan cierta afinidad por la fibra. Dado que en este caso se recurre a la aplicación de partículas que no presentan posibilidad de reaccionar químicamente con la fibra este proceso se ha descartado.

Con la finalidad de poder valorar la efectividad de cada uno de los procesos de aplicación utilizados, se visualiza la superficie de las fibras de los tejidos tratados y sin tratar para verificar la presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI modelo Phenom (Fei, Oregon, USA). Previamente al análisis las muestras han sido recubiertas con una fina capa de oro/paladio mediante el Sputter Coater EMITECH mod. SC7620. Esta técnica instrumental no permite comparar objetivamente los resultados, es por ello que se realiza el análisis mediante el microscopio electrónico de barrido con energía dispersa de rayos X (SEM-EDX), utilizando en microscopio del servicio de microscopía de la UPV, Jeol JSM-6400 a un voltaje de 10 kV. Las muestras han sido previamente recubiertas con una capa nanométrica de grafito. Para el análisis se ha de tener en cuenta que éste puede influir en los resultados del espectro, ya que el grafito se compone básicamente de carbono por lo que en el análisis de los resultados se elimina este elemento utilizando en programa INCA.

El estudio se ha realizado utilizando el tejido Co-210, caracterizado en la tabla

10 del “*apartado III.1.3. Tejidos*”.

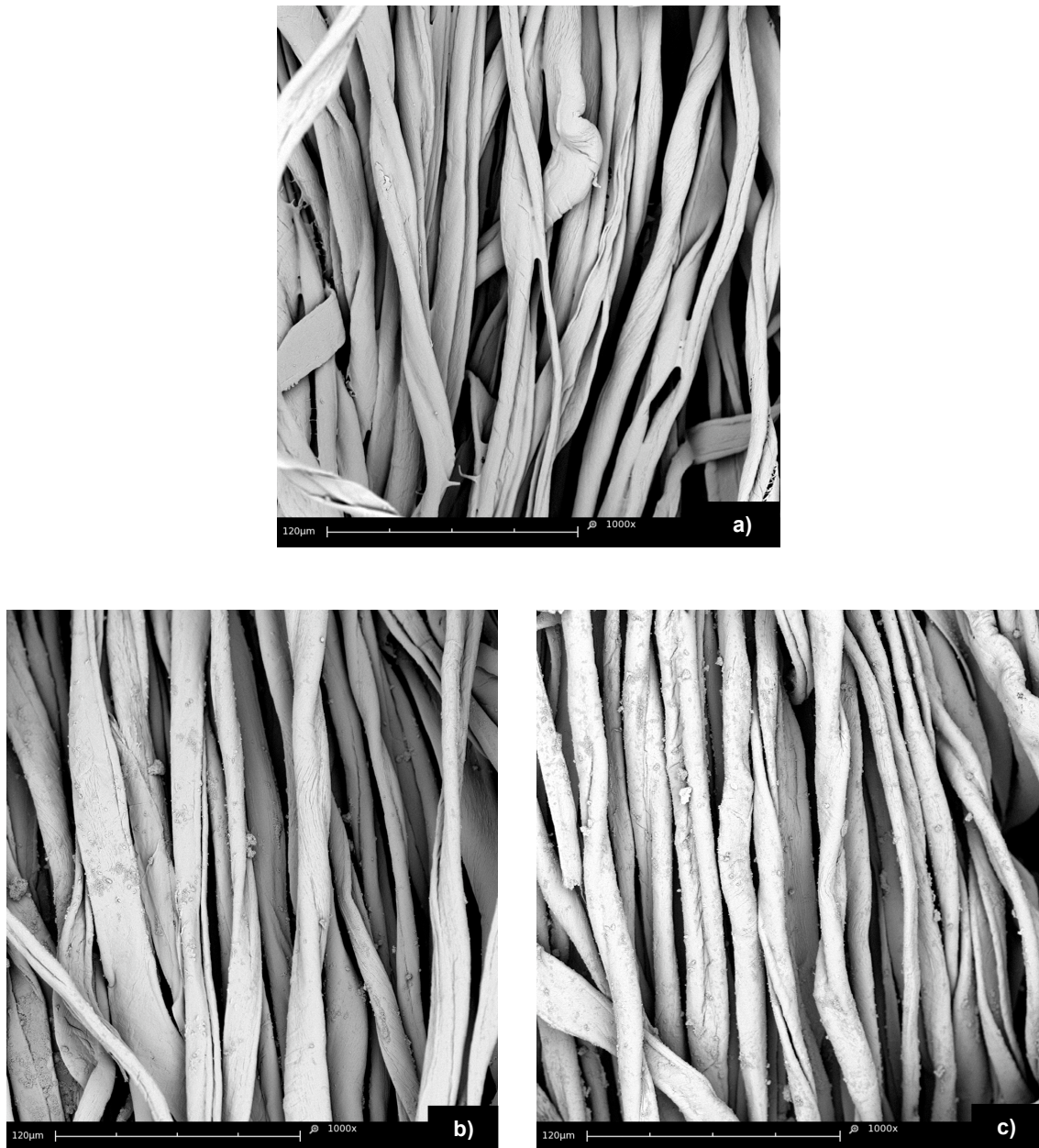
La formulación de los baños ha sido la misma en ambas aplicaciones, utilizando 2 g/L de  $\text{TiO}_2$ . La muestra tratada mediante fulardado obtiene un 88% de pick-up, por lo que al tejido tratado mediante pulverización se le aplica la misma cantidad de baño que ha absorbido el tejido tratado por impregnación, intentándolo aplicar lo mas uniformemente posible tan solo por una cara del tejido que es la que se someterá posteriormente al análisis.

### **2.2.1. Caracterización del tejido. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En la figura 78 se muestran las imágenes de los tejidos tratados con una disolución de  $\text{TiO}_2$  2 g/L obtenidas mediante SEM a 1000 aumentos. La figura 78(a) muestra el tejido sin tratar Co-210, y las figuras 79(b) y 79(c) los tejidos de algodón tratados mediante impregnación y pulverizado, respectivamente.

Tanto para el tejido obtenido por impregnación como para el tejido tratado por pulverizado, se puede apreciar la deposición de las nanopartículas sobre la superficie de las fibras de algodón en ambas muestras tratadas.

Si por lo contrario se comparan las imágenes de los tejidos tratados mediante distintos sistemas de acabado, parece ser que contrariamente a lo que cabría esperar la microfotografía de la muestra tratada mediante impregnación presenta mayor cantidad de nanopartículas adheridas a las fibras que la muestra tratada mediante pulverizado, a pesar de concentrarse mediante este proceso toda la aplicación del baño en una sola cara del tejido. Esta reflexión se obtiene del análisis de 10 microfotografías tomadas en distintas zonas de las muestras analizadas, siendo las imágenes mostradas en la figura 79 una selección de todas las imágenes adquiridas.



**Figura 79. Imágenes SEM del tejido Co-210 a 1000 aumentos (a) sin tratar, (b) y (c) tratado 2 g/L TiO<sub>2</sub>; (b) mediante impregnación (c) mediante pulverizado**

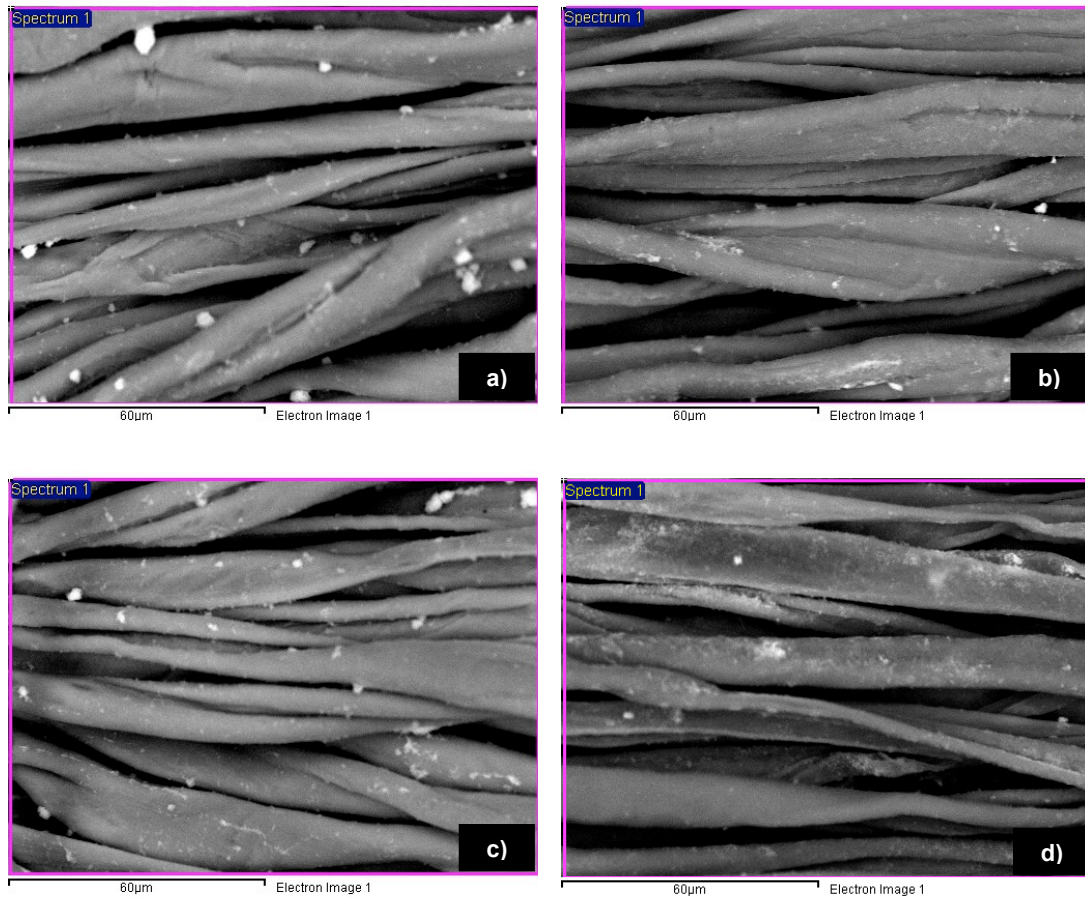
Dado que el microscopio electrónico de barrido no permite cuantificar la cantidad de dióxido de titanio adherido sobre las fibras de algodón, se recurre a analizar los tejidos con otras técnicas instrumentales.

### **2.2.2. Determinación de la cantidad de titanio sobre el tejido mediante SEM-EDX**

Los espectros EDX fueron analizados con el objeto de verificar y cuantificar la cantidad de titanio adherida sobre la superficie de las fibras de algodón. El análisis de los datos obtenidos permiten comparar ambos procesos de aplicación por pulverizado e impregnación, consiguiendo un valor numérico por el cual comparar la cantidad de titanio que presentan los tejidos en diferentes zonas. Los tejidos tratados han sido sometidos a cinco ciclos de lavado, con la finalidad de valorar la pérdida de partículas desprendidas del tejido y obtener el proceso de aplicación que mejor eficacia obtenga, valorando tanto la cantidad de titanio adherida al tejido después del tratamiento como tras 5 ciclos de lavado.

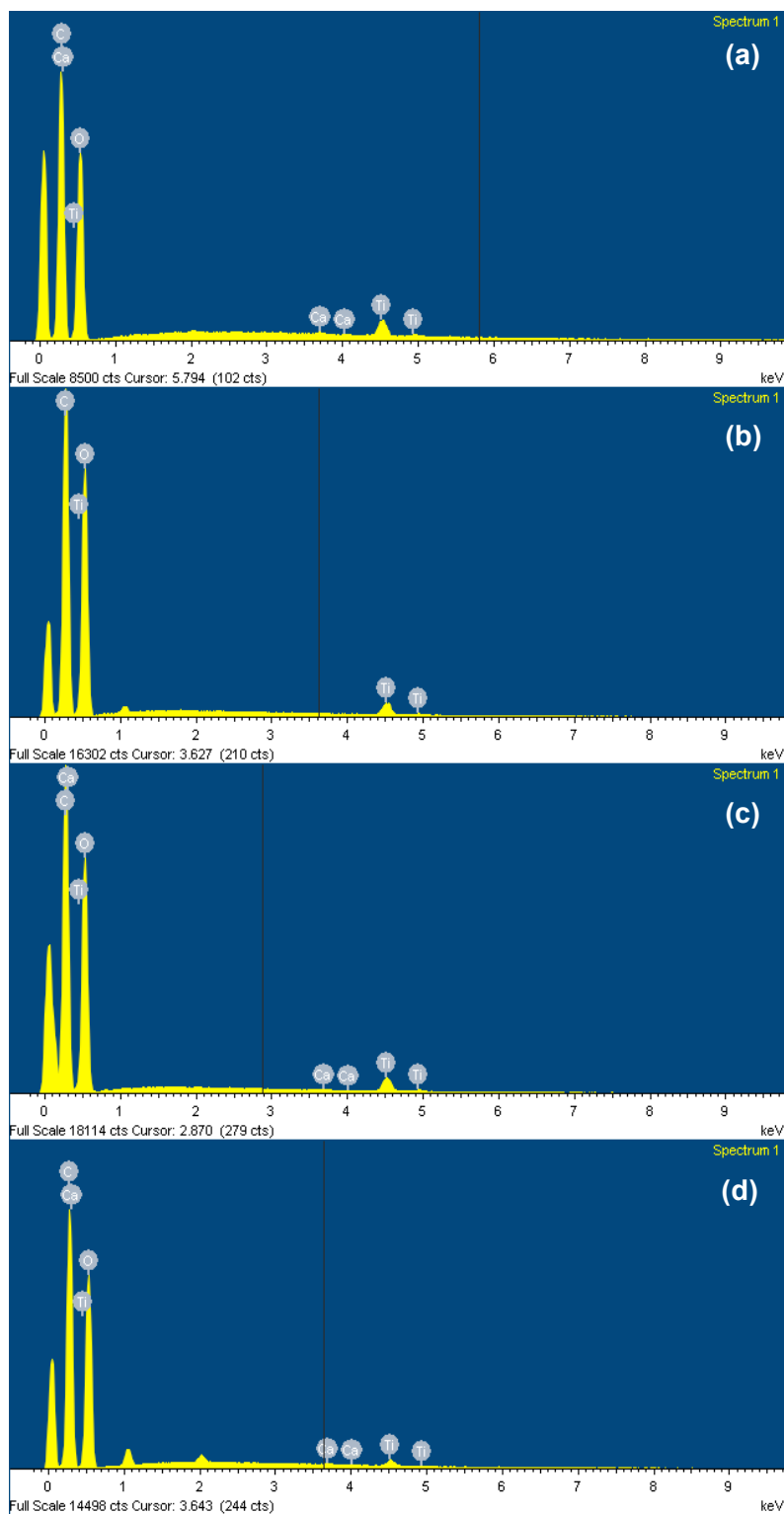
Con el fin de comprobar que las partículas vistas en la superficie de la fibra (figura 79) son  $\text{TiO}_2$  y conocer las cantidades de átomos de titanio se utilizó la técnica de EDX. Mediante la microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados se toma la imagen de la zona a analizar, utilizando siempre las mismas ampliaciones para analizar siempre la misma superficie ( $120 \times 90 \mu\text{m}$ ). En la figura 80 se muestran ejemplo de las imágenes SEM del área analizada de cada uno de los tejidos.

Mediante la visualización de las microfotografías de los tejidos tratados con  $\text{TiO}_2$  utilizando distintos procesos de aplicación y después de someterlos a 5 ciclos de lavado, se observa que en ambos casos tras los 5 lavados hay una pérdida significativa de partículas. Se puede observar que aquellas que tenían dimensiones menores permanecen sobre las fibras siendo las de mayor tamaño las que se desprenden del tejido.



**Figura 80.** Imágenes SEM tomadas con electrones retrodispersados de los tejidos tratados con  $\text{TiO}_2$  (2 g/L). a y b) mediante pulverizado; c y d) mediante foulardado; a y c) después del tratamiento; b y d) después de 5 ciclos de lavado.

Los espectros de las muestras de algodón tratadas y posteriormente lavadas se han mostrado en la figura 81, donde se puede observar el pico característico titanio alrededor de 4,5 keV. Este resultado confirma la presencia de las partículas mostradas por imágenes de SEM en las fibras de algodón (figura 80).

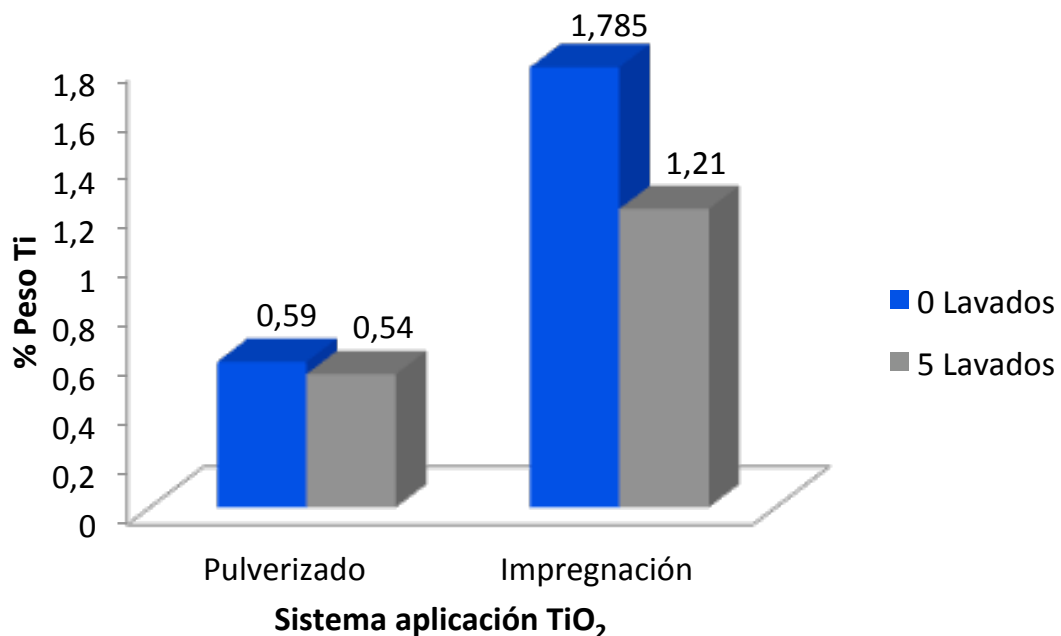


**Figura 81. Espectros EDX de los tejidos tratados con  $\text{TiO}_2$  (2 g/L). a y b) mediante pulverizado; c y d) mediante fulardado; a y c) después del tratamiento; b y d) después de 5 ciclos de lavado.**

Para poder determinar la cantidad de titanio presente en las muestras ensayadas se toma como valor representativo **% de peso de Ti**, estos resultados se pueden observar en la tabla 36. Los resultados obtenidos se representan en la figura 82.

**Tabla 36.- % de peso de titanio presente en los tejidos tratados mediante pulverizado e impregnación y posteriormente sometidos a 5 ciclos de lavado, comparando los resultados con la muestra sin tratar Co-210.**

|           | Co-210 | Muestra pulverizada TiO <sub>2</sub> | Muestra pulverizada TiO <sub>2</sub><br>5 Lavados |
|-----------|--------|--------------------------------------|---|
| % Peso Ti | 0      | 0,59                                 | 0,54  |
|           | Co-210 | Muestra fulardada TiO <sub>2</sub>   | Muestra fulardada TiO <sub>2</sub><br>5 Lavados   |
| % Peso Ti | 0      | 1,785                                | 1,21  |



**Figura 82. Representación del % de peso Ti presente en los tejidos tratados mediante pulverizado e impregnación y después de someterlos a 5 ciclos de lavado.**



El % de peso Ti evalúa la cantidad de titanio depositado sobre el tejido de algodón Co-210, pudiendo establecer una comparación objetiva de los resultados. Si se centra la atención en el método de aplicación utilizado, se aprecia una diferencia significativa entre ambos ratios obtenidos. Según los resultados mostrados (tabla 36 y figura 82), el textil impregnado contiene mayor cantidad de partículas de Ti que el tejido pulverizado. Por lo que se confirman los resultados observados en la microscopía electrónica FESEM, después de los cinco ciclos de lavado sigue presentado mayor cantidad de titanio la muestra que ha sido tratada mediante impregnación.

### 2.2.3. Conclusiones parciales

Han sido estudiados los efectos de dos diferentes métodos de aplicación de nanopartículas de  $TiO_2$  sobre el tejido de algodón. Descartado el agotamiento como consecuencia de los resultados previos de otras investigaciones, se ha recurrido a la aplicación mediante pulverizado e impregnación. Estos mismos tejidos se han sometido a cinco ciclos de lavado, con el fin de valorar la posible pérdida de las nanopartículas ante este convencional proceso utilizado en durante la vida útil del textil.

Se comparan las imágenes obtenidas mediante microscopía de cada una de las muestras. El análisis de las microfotografías permite intuir el comportamiento de los tejidos tratados con distintos procedimientos. Esta evidencia se corrobora con el microanálisis de una determinada área de la muestra mediante la técnica SEM-EDX.

Se toma el % peso Ti como valor numérico de la cantidad de titanio depositado sobre el tejido, corroborando que el tejido tratado mediante impregnación presenta mayor deposición de partículas en la superficie de las fibras de algodón que el tejido tratado mediante pulverización, a pesar de aplicar la misma cantidad de disolución sobre el textil. Lógicamente al contener mayor cantidad de partículas, después de realizar 5 ciclos de lavado a ambas muestras, el tejido tratado con fulard presenta mayor cantidad de partículas que el tejido tratado con pulverizador y lavado. A pesar de haber en ambos casos una pérdida de partículas significativa, se ha demostrado que algunas partículas son capaces de soportar la acción agresiva del proceso de

lavado.

Se concluye, por lo tanto, que el proceso de aplicación mediante impregnación utilizando el sistema de fulardado es más eficaz que el sistema por pulverizado.

### **2.3. Influencia del tipo de ligante**

En el apartado anterior se ha determinado que el proceso que mejores condiciones ofrece para depositar las partículas de pequeñas dimensiones, según las condiciones estudiadas, era el proceso de impregnación. Así pues, en los capítulos siguientes se recurrirá a esta técnica.

En el presente apartado se estudia la resistencia a los lavados de las micro y nanopartículas adheridas a la fibras de algodón utilizando dos tipos de productos de anclaje de distinta naturaleza en el baño de aplicación, una resina acrílica STK-100 y el ácido policarboxílico BTCA. El tejido de algodón utilizado es el referenciado como Co-210 de la tabla 10 *“apartado III.1.3. Tejidos”*. *El proceso de aplicación del ácido policarboxílico se ha realizado en las condiciones optimizadas estudiadas en el capítulo anterior*

En la tabla 37 y 38 se muestra la formulación de los distintos baños de aplicación y las condiciones del procedimiento utilizados.

**Tabla 37.- Formulación baños de aplicación y referencia de las muestras tratadas**

| Referencia             | MK10<br>(g/L) | MKSF<br>(g/L) | TPB3<br>(g/L) | TPB30<br>(g/L) | TiO <sub>2</sub><br>(g/L) | Resina<br>(g/L) | BTCA<br>(g/L) | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub><br>(g/L) |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------------------|-----------------|---------------|---|
| MK10                   | 10            |               |               |                |                           |                 |               |   |
| MK10+RES               | 10            |               |               |                |                           | 5               |               |   |
| MK10+BTCA              | 10            |               |               |                |                           |                 | 80            | 40  |
| MKSF                   |               | 10            |               |                |                           |                 |               |   |
| MKSF+RES               |               | 10            |               |                |                           | 5               |               |   |
| MKSF+BTCA              |               | 10            |               |                |                           |                 | 80            | 40  |
| TPB3                   |               |               | 10            |                |                           |                 |               |   |
| TPB3+RES               |               |               | 10            |                |                           | 5               |               |   |
| TPB3+BTCA              |               |               | 10            |                |                           |                 | 80            | 40  |
| TPB30                  |               |               |               | 10             |                           |                 |               |   |
| TPB30+RES              |               |               |               | 10             |                           | 5               |               |   |
| TPB30+BTCA             |               |               |               | 10             |                           |                 | 80            | 40  |
| TiO <sub>2</sub>       |               |               |               |                | 2                         |                 |               |   |
| TiO <sub>2</sub> +Res  |               |               |               |                | 2                         | 5               |               |   |
| TiO <sub>2</sub> +BTCA |               |               |               |                | 2                         |                 | 80            | 40  |

**Tabla 38.- Condiciones procedimiento de aplicación**

|                             |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Temperatura de secado (° C) | 85                                 |
| Tiempo de secado (min)      | 4                                  |
| Temperatura de curado (° C) | 160 (BTCA)<br>110 (resina STK-100) |
| Tiempo de curado (min)      | 2                                  |
| Pick-up (%)                 | 80-90                              |

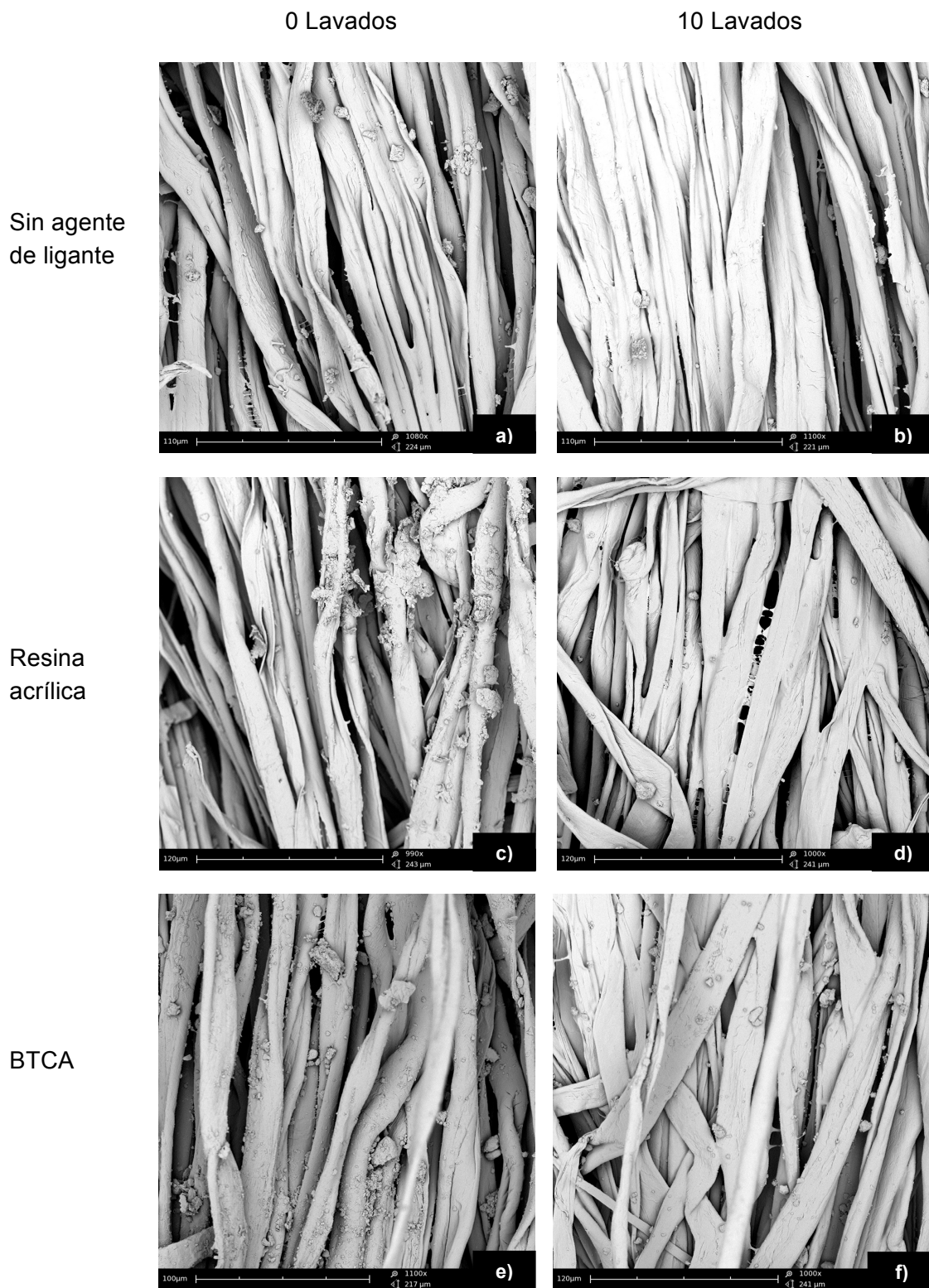
Las muestras son sometidas a 10 ciclos de lavado sucesivos con el Linitest de acuerdo con la norma UNE –EN ISO 105-C10:2008 titulada “Solidez del color al lavado con jabón o con jabón y sosa”, a fin de determinar la durabilidad de las partículas sobre la superficie de las fibras de algodón y con ello la efectividad de ambos ligantes utilizados.

Con el propósito de comparar la resistencia de micro y nanopartículas depositadas sobre las fibras de algodón utilizando distintos ligantes, se analizan las muestras después del tratamiento y tras los 10 ciclos de lavado mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM). Ya que esta técnica no permite valorar y comparar objetivamente la cantidad de partículas depositadas sobre el tejido, se recurre a la técnicas de microanálisis con rayos X (SEM-EDX) para completar el estudio.

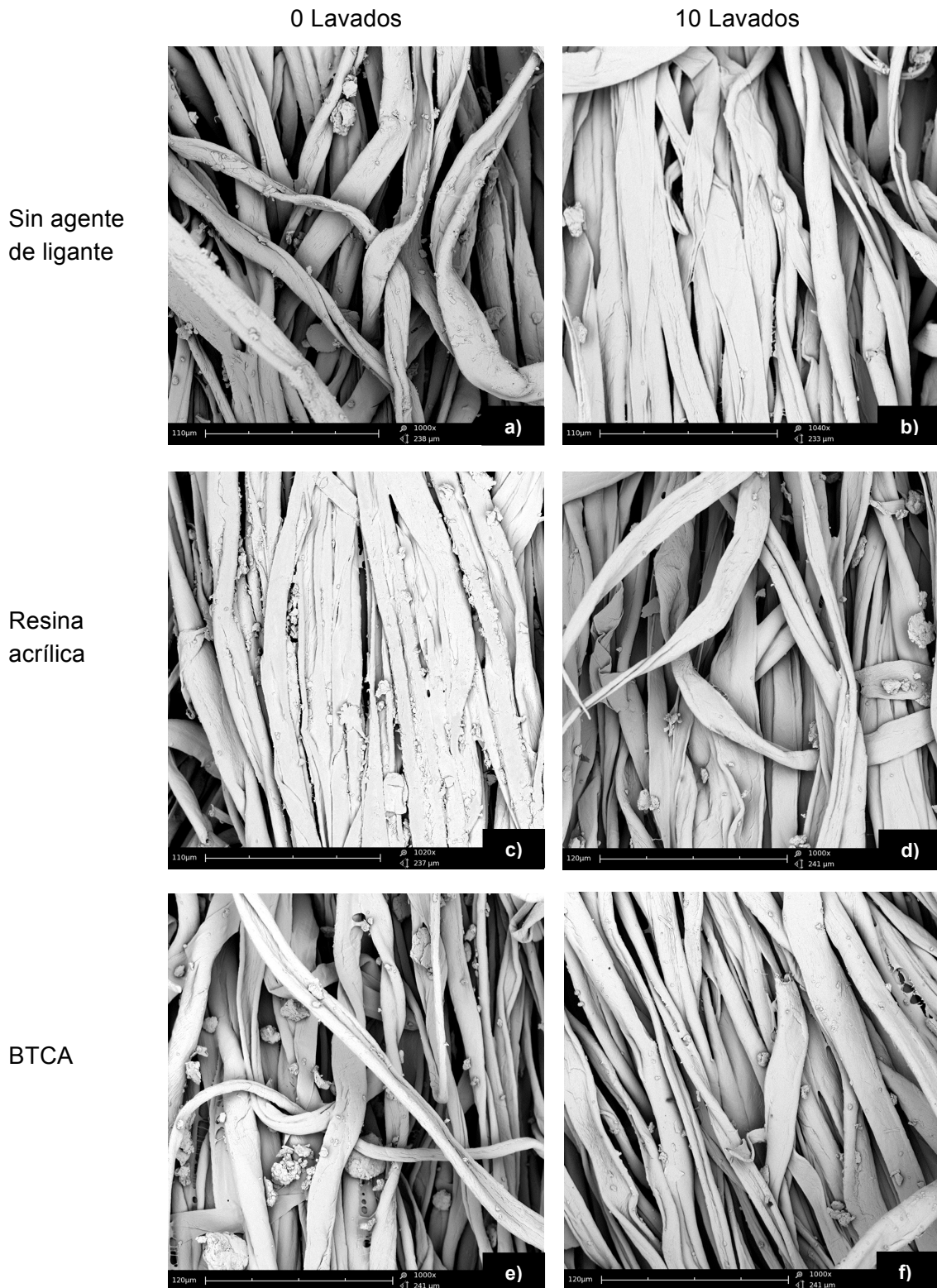
Posteriormente se recurrirá al análisis de las propiedades aportadas al tejido mediante la incorporación de partículas. Para ello se evalúa la liberación de iones negativos y el efecto de protección ultravioleta de los tejidos tratados (tabla 37), así como el comportamiento que presentan después de haber sometido a cada uno de ellos a 5 y 10 ciclos de lavado.

### **2.3.1. Evaluación de la resistencia de las micro y nanopartículas al lavado**

A continuación, en las figuras 83 a 87, se muestra una selección de las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) de los tejidos tratados con distintas micro y nanopartículas, utilizando resina acrílica y BTCA como productos de anclaje entre las partículas y las fibras con el objeto de aumentar la durabilidad.



**Figura 83.** Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con MK10 a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado



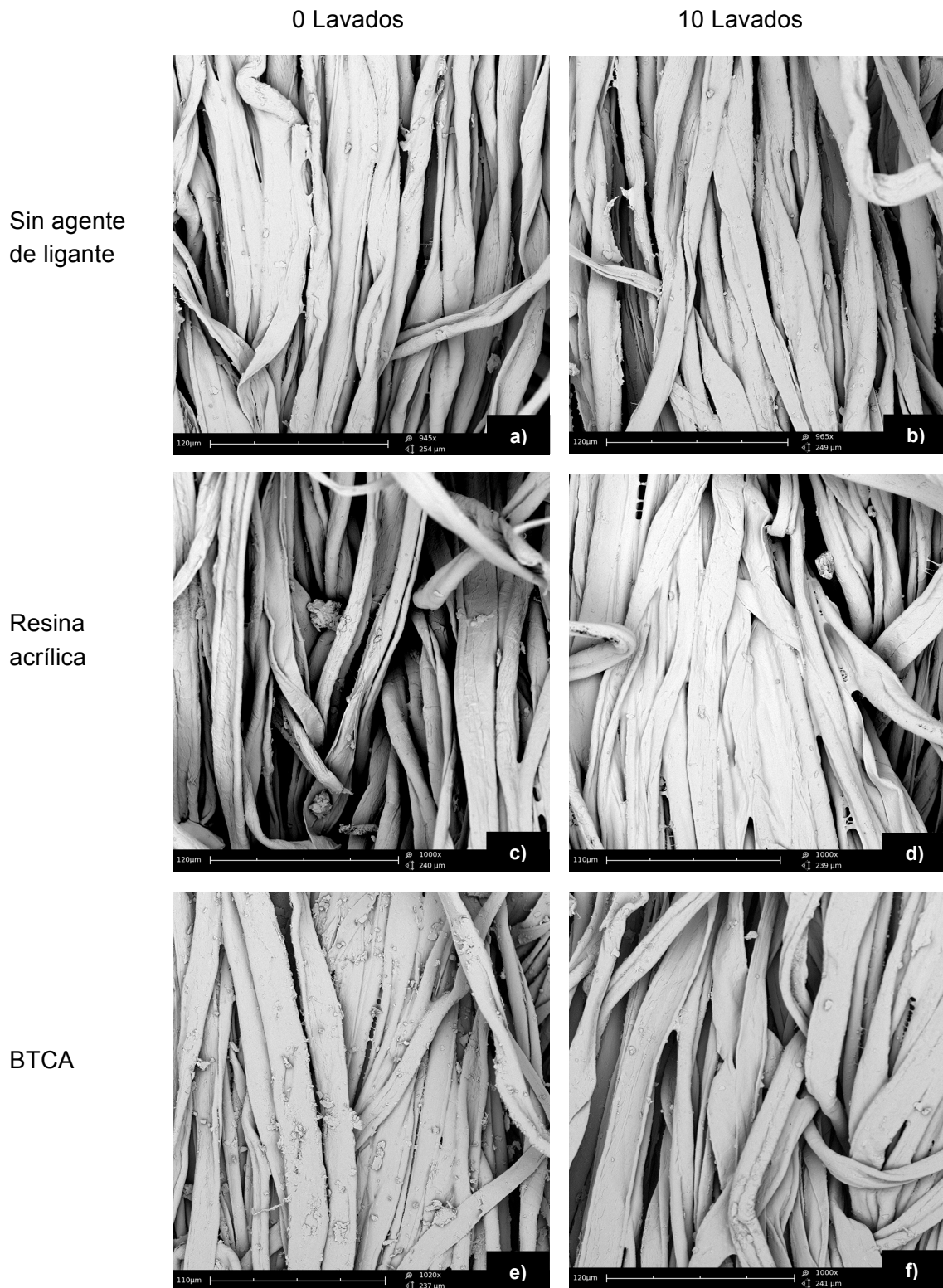
**Figura 84.** Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con MKSF a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado.

Cuando se compara a grandes rasgos la figura 82 podemos observar que tras los 10 lavados las muestras que no contienen resina apenas contienen partículas MK10 sobre el tejido. Tal y como era de esperar al añadir un ligante, después de los 10 lavados permanecen las partículas, aunque parece mas efectivo el proceso que utiliza BTCA, ya que parece que se observen mayor cantidad de partículas en la figura 83.f que la figura 83.d.

En la figura 84 se muestran las microfotografías seleccionadas de los textiles tratados con MKSF con distintas formulaciones descritas en la tabla 37. Al comparar los tejidos lavados y sin lavar, se aprecia la pérdida de partículas adheridas a las fibras de algodón. Tal y como se observa en las muestras tratadas con MK10, parece que el tejido tratado sin utilizar ningún tipo de ligante obtiene una mayor pérdida de partículas después de someter el sustrato a la acción de lavados sucesivos.

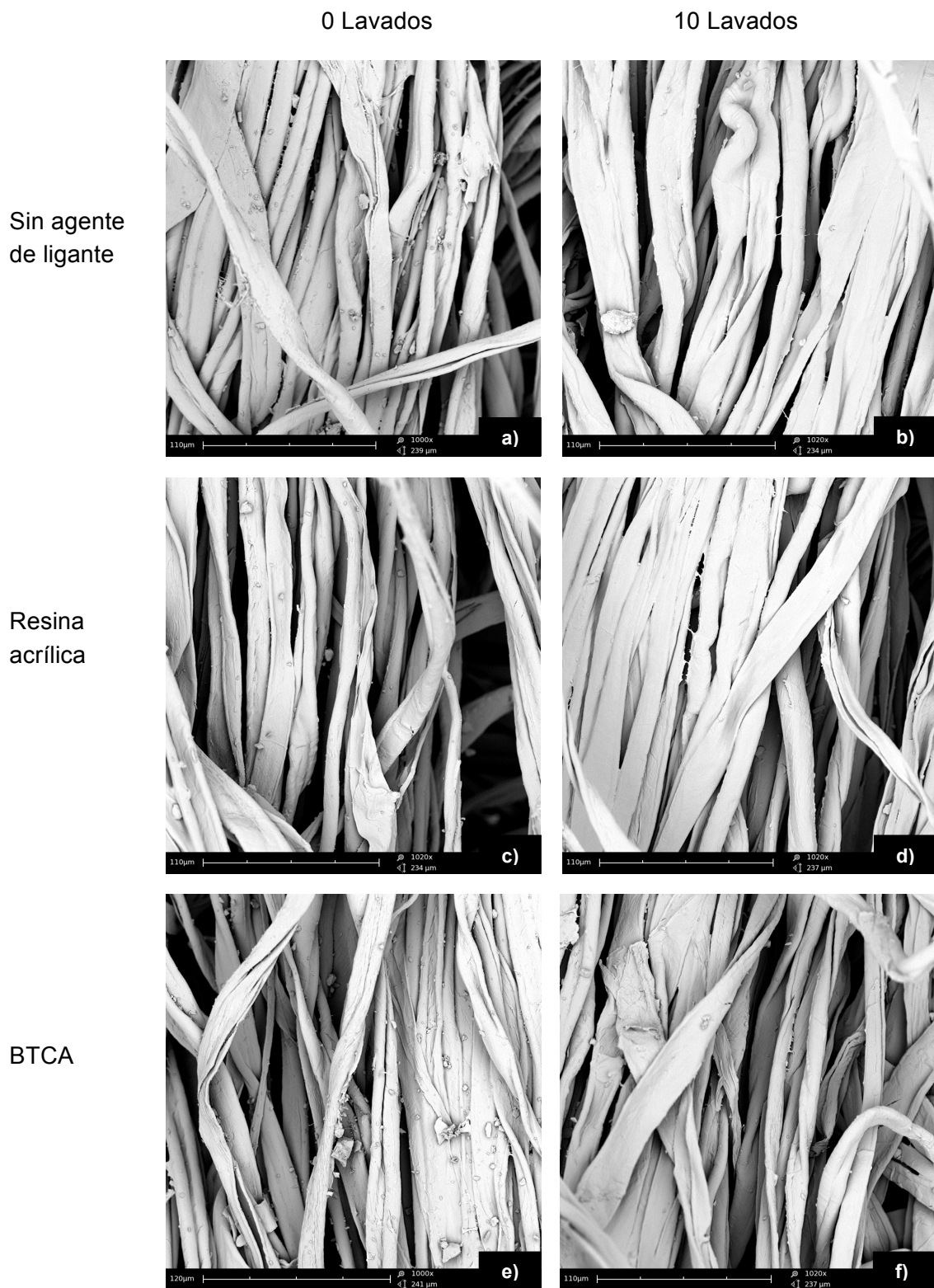
En las figuras 85 y 86, se muestran los tejidos tratados con TPB3 y TPB30, pudiendo apreciar el mismo comportamiento que al tratar el tejido con partículas de silicatos anteriormente comentadas (MK10 y MKSF), ya que no se aprecia la misma cantidad de micropartículas después de 10 ciclos de lavado. Del mismo modo, parece que la adición de ligante en el baño de aplicación influya en la resistencia de las micropartículas a permanecer sobre las fibras de algodón.

En la figura 87 se pueden observar las microfotografías del tejido de algodón tratado con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , con y sin la adición de agentes de ligante de distinta naturaleza. Estas imágenes se comparan con las microfotografías de los tejidos después de haberlos sometido a 10 ciclos de lavado sucesivos. Además de observar que la acción del lavado doméstico provoca el desprendimiento de partículas depositadas sobre el tejido, al igual que en los tratamientos utilizando partículas de silicio de mayor tamaño, se observa que con el uso de resina acrílica como agente de ligante, las nanopartículas se acumulan formando aglomeraciones de mayor tamaño.

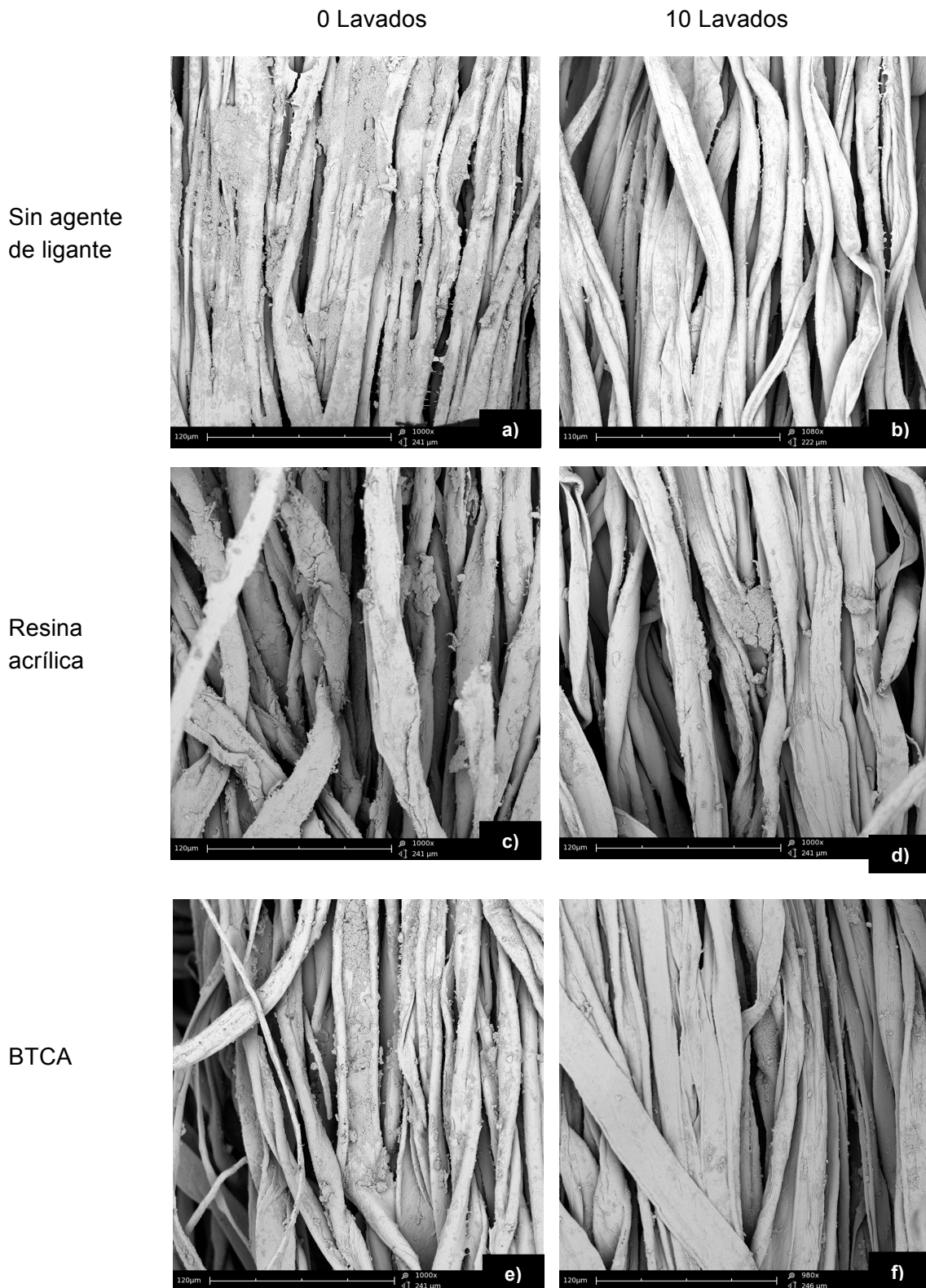


**Figura 85.** Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con TPB3 a, b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado





**Figura 86.** Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con TPB30 a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado.



**Figura 87.** Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con  $\text{TiO}_2$  a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado.

Las imágenes obtenidas mediante SEM, mostradas en las figuras 83, 84, 85, 86 y 87, no permiten cuantificar la cantidad de partículas depositadas sobre los sustratos, pero sí permite observar que la acción sucesiva de los lavados influye en la permanencia de las micro y nanopartículas sobre el tejido.

Se observa que las partículas que menor resistencia al lavado presentan son las de mayor tamaño, ya que tienden a desprenderse de los tejidos con mayor facilidad, quedando después de 10 ciclos de lavado, las de menor diámetro sobre la superficie de los tejidos en todas las muestras analizadas.

Al comparar la naturaleza de ligante utilizado, se aprecia que algunos tejidos tratados con partículas de menor tamaño, como el  $\text{TiO}_2$ , utilizando resina acrílica en el baño de aplicación como ligante, muestran una acumulación de las micro-nanopartículas. Este hecho se aprecia en la figura 87 imágenes c y d.

Para comparar objetivamente el comportamiento de cada una de las formulaciones se analizan los sustratos mediante la técnica SEM-EDX.

### 2.3.2. Microanálisis Rayos X (SEM-EDX)

El análisis sobre las muestras tratadas con dióxido de titanio, para determinar la efectividad del proceso, se realizó tomando como referencia de estudio el **% de peso de Ti**. Dado que en las muestras tratadas con partículas de silicio (MK10, MKSF, TPB3, TPB30) no existe titanio en su composición, se estudia el **% de peso de Si** presente sobre la superficie de las fibras. De cada muestra se analizan de 3 zonas distintas, siendo examinada siempre la misma superficie ( $120 \times 90 \mu\text{m}$ ), se toma como resultado el promedio del ratio de los 3 ensayos.

En las tablas 39 y 40 se muestran los resultados, tomando como referencia de estudio % peso Si para los tejidos tratados con micropartículas de silicio y % peso Ti para los tejidos tratados con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , utilizando las distintas formulaciones descritas en la tabla 37. Se indica el ratio de cada muestra después del tratamiento y tras haber sometido el tejido a 5 y 10 ciclos de lavado.

**Tabla 39.- % peso Si de las muestras tratadas con partículas de silicio sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado**

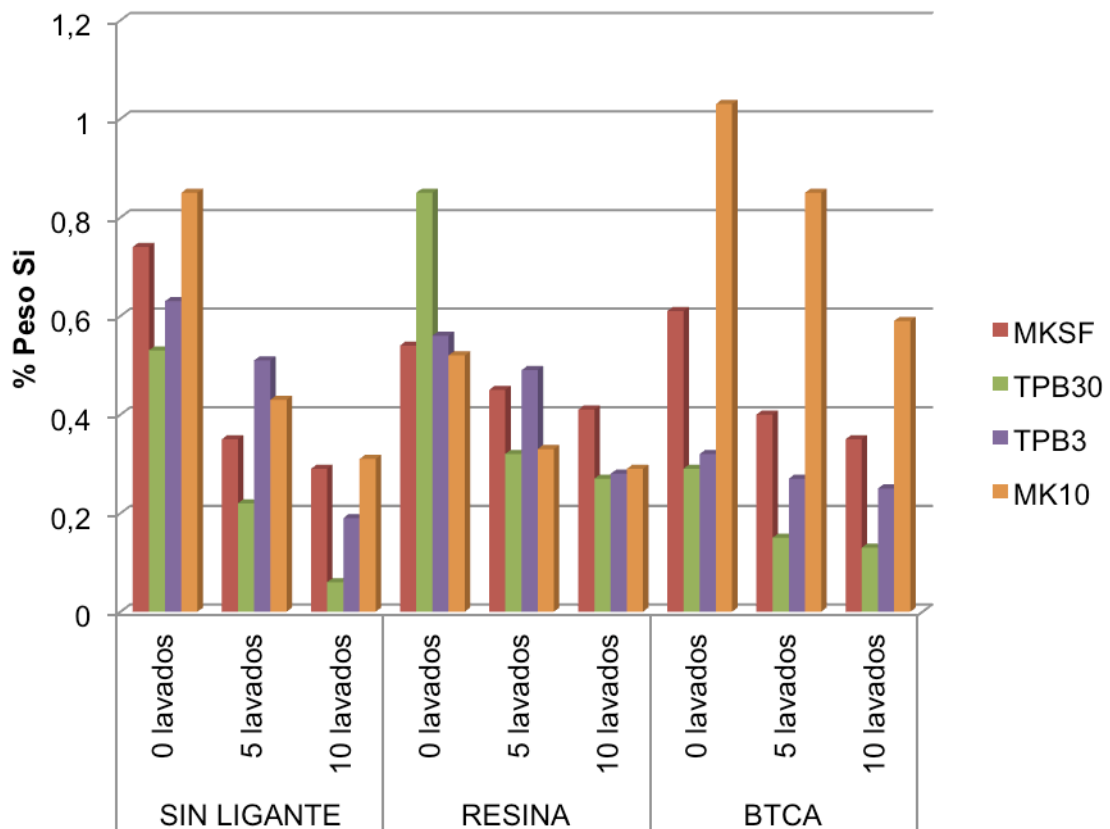
|              | % Peso Si |           |            |
|--------------|-----------|-----------|------------|
|              | 0 Lavados | 5 Lavados | 10 Lavados |
| MK10         | 0,85      | 0,43      | 0,31       |
| MK10 + RES   | 0,52      | 0,33      | 0,29       |
| MK10 +BTCA   | 1,03      | 0,85      | 0,59       |
| MKSF         | 0,74      | 0,35      | 0,29       |
| MKSF + RES   | 0,54      | 0,45      | 0,41       |
| MKSF +BTCA   | 0,61      | 0,40      | 0,35       |
| TPB3         | 0,63      | 0,51      | 0,19       |
| TPB3 + RES   | 0,56      | 0,49      | 0,28       |
| TPB3 + BTCA  | 0,32      | 0,27      | 0,25       |
| TPB30        | 0,53      | 0,22      | 0,06       |
| TPB30 + RES  | 0,85      | 0,32      | 0,27       |
| TPB30 + BTCA | 0,29      | 0,15      | 0,13       |

**Tabla 40.- % Peso Ti de las muestras tratadas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado**

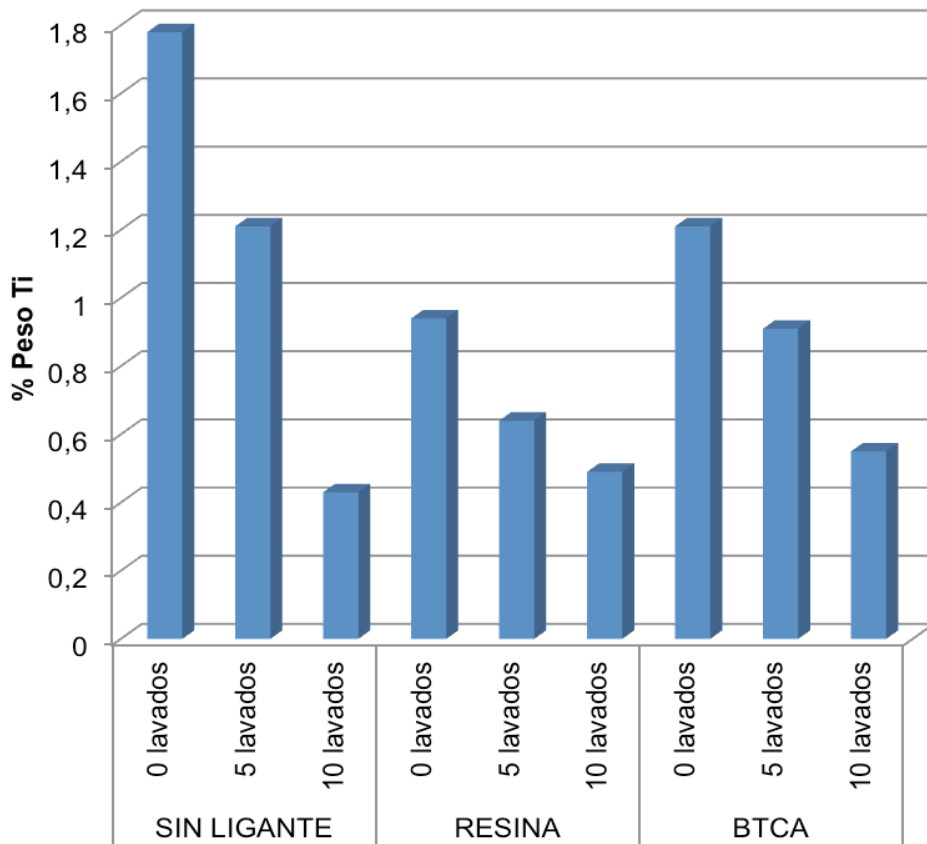
|                         | % Peso Ti |           |            |
|-------------------------|-----------|-----------|------------|
|                         | 0 Lavados | 5 Lavados | 10 Lavados |
| TiO <sub>2</sub>        | 1,78      | 1,21      | 0,43       |
| TiO <sub>2</sub> + RES  | 0,94      | 0,64      | 0,49       |
| TiO <sub>2</sub> + BTCA | 1,21      | 0,91      | 0,55       |

Al analizar los datos reflejados en la tabla, aparentemente se puede observar que para una misma partícula se obtienen diferentes cantidades de producto en función de la resina utilizada, pero no se puede establecer una tendencia en función de la naturaleza (resina acrílica, ácido policarboxílico) de la misma. Tal y como era de esperar, con los lavados sucesivos se van desprendiendo partículas, siendo los procesos que contienen algún tipo de ligante las que permiten mantener mayor cantidad de producto tras diversos ciclos de lavado.

Con estos resultados se corrobora la pérdida de partículas al realizar lavados sucesivos, tal y como se observa en las imágenes obtenidas mediante SEM. Para poder comparar la influencia de la naturaleza del ligante en la resistencia de las distintas partículas a los lavados sucesivos, se representan los resultados en las figura 88 y 89.



**Figura 88.** % Peso (Si/O) de las muestras tratadas con partículas de silicio y sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado



**Figura 89. % Peso (Ti/O) de las muestras tratadas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado**

Con los resultados obtenidos mediante SEM-EDX representados en las figuras 88 y 89, al comparar las muestras tratadas utilizando distintas formulaciones, se observa una diferencia considerable de partículas depositadas sobre las fibras del tejido después del tratamiento. Esto puede ser debido a la diferencia de pick-up y la dispersión de las partículas en el baño de aplicación. Por lo que no se considera apropiado comparar la pérdida de partículas, utilizando como referencia de estudio el % de peso Si o Ti. Es por ello que se calcula, a partir de estos datos, el % de pérdida de partículas de 0 a 5 lavados, de 5 a 10 lavados y de 0 a 10 lavados. Se muestran los resultados en la tabla 41.

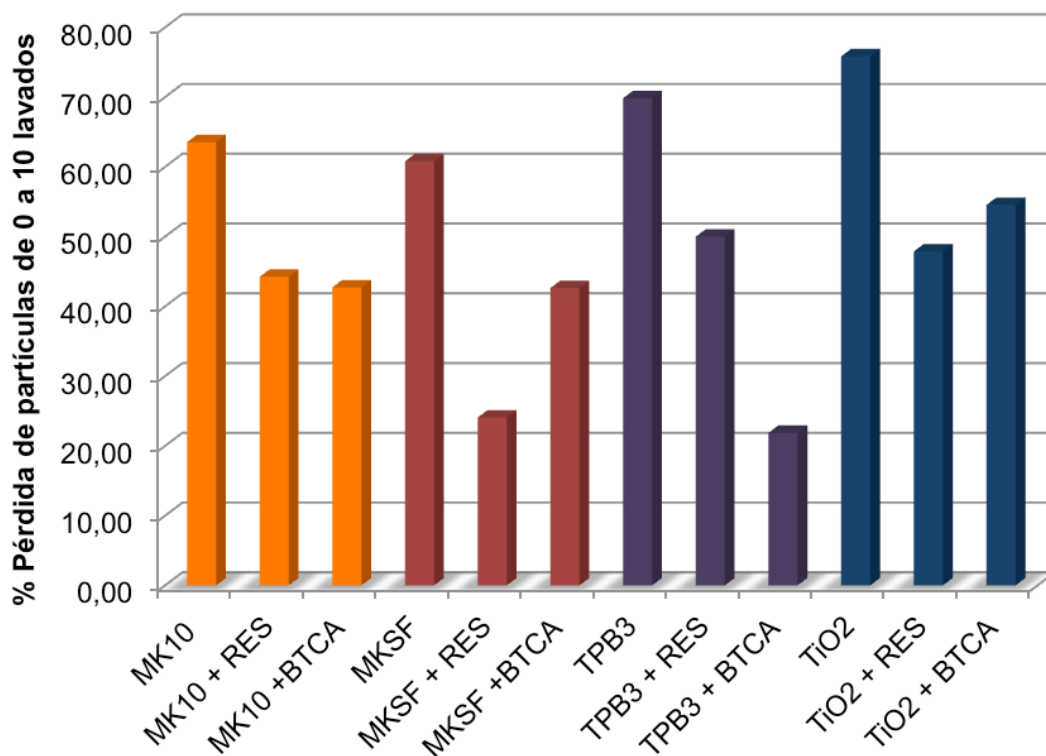
**Tabla 41.- % pérdida de micro y nanopartículas después de someter al tejido tratado con distintas formulaciones a 5 y 10 ciclos de lavado de forma continuada.**

|                         | % Pérdida de partículas |                   |                   |
|-------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
|                         | de 0 a 5 lavados        | de 5 a 10 lavados | de 0 a 10 lavados |
| MK10                    | 49,41                   | 27,91             | <b>63,53</b>      |
| MK10 + RES              | 36,54                   | 12,12             | <b>44,23</b>      |
| MK10 +BTCA              | 17,48                   | 30,59             | <b>42,72</b>      |
| MKSF                    | 52,70                   | 17,14             | <b>60,81</b>      |
| MKSF + RES              | 16,67                   | 8,89              | <b>24,07</b>      |
| MKSF +BTCA              | 34,43                   | 12,50             | <b>42,62</b>      |
| TPB3                    | 19,05                   | 62,75             | <b>69,84</b>      |
| TPB3 + RES              | 12,50                   | 42,86             | <b>50,00</b>      |
| TPB3 + BTCA             | 15,63                   | 7,41              | <b>21,88</b>      |
| TPB30                   | 49,41                   | 27,91             | <b>63,53</b>      |
| TPB30 + RES             | 36,54                   | 12,12             | <b>44,23</b>      |
| TPB30 + BTCA            | 17,48                   | 30,59             | <b>42,72</b>      |
| TiO <sub>2</sub>        | 32,02                   | 64,46             | <b>75,84</b>      |
| TiO <sub>2</sub> + RES  | 31,91                   | 23,44             | <b>47,87</b>      |
| TiO <sub>2</sub> + BTCA | 24,79                   | 39,56             | <b>54,55</b>      |

Al observar la pérdida de partículas después de realizar diversos ciclos de lavado, se aprecia mayor cantidad de partículas desprendidas del tejido cuando no se ha empleado ningún tipo de ligante. Por lo contrario no se puede generalizar el comportamiento de la influencia del tipo de ligante en la pérdida de partículas adheridas a las fibras, ya que según el tipo de micro o nanopartícula aplicada, el % de partículas desprendidas del tejido después de 5 y 10 ciclos de lavado varía significativamente, sin poder determinar una tendencia clara.

Para estudiar la acción de los lavados sucesivos en la permanencia de las partículas empleadas según la tipología del ligante utilizado para cada una de las

partículas aplicadas, se compara en la figura 90 el % de pérdida de partículas de 0 a 10 ciclos de lavado.



**Figura 90. % de pérdida de micro y nanopartículas después de 10 ciclos de lavado al utilizar BTCA y resina acrílica como ligante**

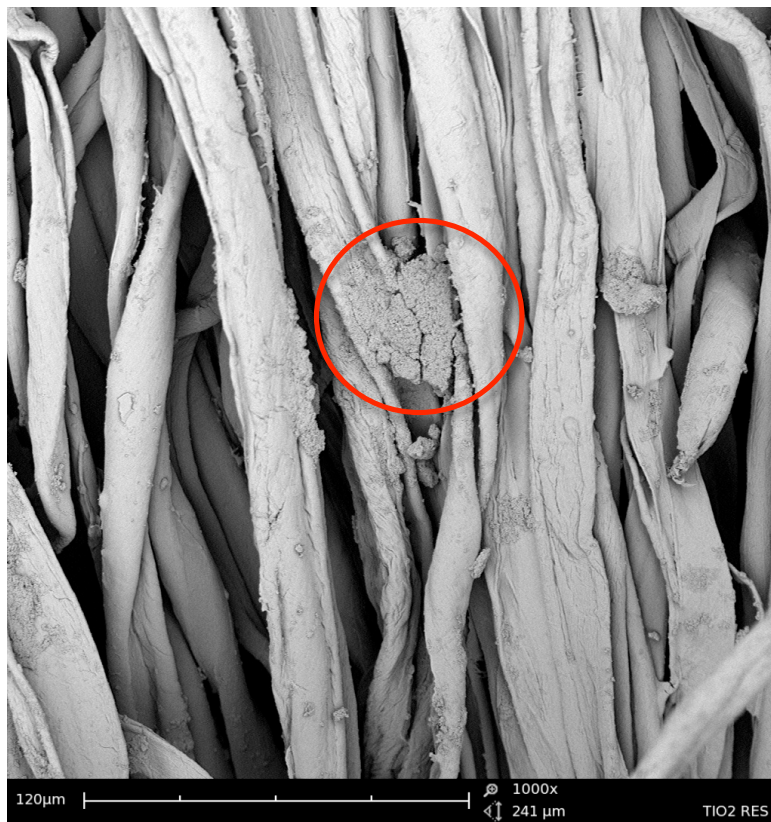
Partiendo del hecho de que si no existe ningún agente de ligado en el baño de aplicación las partículas desprendidas son mucho mayor, el análisis de los resultados representados en la figura 90 muestran dos comportamientos distintos dependiendo de las partículas aplicadas en el tejido.

Los tejidos tratados con MK10, TPB3 y TPB30 desprenden menor cantidad de micropartículas si en el baño de aplicación se adicionan 80 g/L de BTCA, obteniendo mejores resultados que el sustrato tratado con resina acrílica como ligante.

En cambio, si la aplicación es de las micro y nanopartículas MKSF y  $\text{TiO}_2$  el comportamiento es distinto, ya que el tejido tratado con resina acrílica STK-100 retiene mayor cantidad de micro y nanopartículas sobre el tejido al realizar 10 ciclos de lavado sucesivos.



Este hecho puede estar influenciado con el tamaño de las partículas que presenta el producto, ya que MKSF contiene micropartículas de hasta 90  $\mu\text{m}$  de diámetro, siendo el doble de algunas de las partículas estudiadas. Por otro lado, las partículas de  $\text{TiO}_2$  presentan tamaño nanométrico de entre 20 y 30 nm, pero al visualizar las imágenes de la figura 88 se observa que al tratar con resina el tejido, las nanopartículas se acumulan formando partículas de mayor tamaño, encontrando aglomerados de entre 20 y 90  $\mu\text{m}$ , como se muestra en la figura 91.



**Figura 91.** Tejido de algodón tratado con 2 g/L de  $\text{TiO}_2$  y 5 g/L de resina

### 2.3.3. Conclusiones parciales

El estudio de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) (figuras 83, 84, 85, 86 y 87) ha permitido observar la influencia de los procesos de lavado en la permanencia y estabilidad de las micro y nanopartículas de distintos tamaños y composición química sobre los sustratos textiles.

Con la técnica SEM se concluye que la acción de los lavados domésticos afecta a la durabilidad de las partículas sobre el sustrato textil de algodón, pero no permite comparar y cuantificar la cantidad de partículas perdidas durante los lavados. Es por ello que se recurre al microanálisis mediante la técnica instrumental SEM-EDX de los tejidos antes y después de realizar 10 lavados sucesivos con el linitest según la norma *UNE EN ISO 105-C10 (2008): Solidez del color al lavado con jabón o con jabón y sosa*. Para comparar la permanencia de las partículas ante la acción de los sucesivos lavados se estudia el % de peso Si en el caso de las muestras tratadas con partículas de silicio y % de peso Ti para las muestras tratadas con  $\text{TiO}_2$ . Al comparar los resultados obtenidos se concluye:

El tamaño de las partículas y la naturaleza del ligante influye directamente en la permanencia de éstas sobre el tejido. Obteniendo una mayor permanencia cuando se utilizan partículas de tamaño entre 1 y 40  $\mu\text{m}$  al utilizar BTCA en el baño de aplicación. En cambio la resistencia de los lavados en partículas de mayor tamaño es mayor cuando se utiliza resina acrílica que cuando se recurre al BTCA como agente de ligante.

## **2.4. Estudio de la funcionalización del tejido**

Entre los objetivos de la presente tesis se pretende determinar la funcionalización de los tejidos a partir de las partículas estudiadas. Al realizar el estudio del ligante no se pudo definir la conveniencia de utilizar uno de ellos (BTCA o resina acrílica). Así pues, a continuación se analizará la capacidad de funcionalización de las partículas y si el agente de ligante empleado influye en el comportamiento.

### **2.4.1. Liberación de iones negativos del tejido**

Como se ha comentado en la introducción de la presente tesis doctoral, los iones negativos presentes en el aire influyen positivamente en la salud del ser humano. Los iones negativos son beneficiosos para reducir las bacterias, propiciar

ambientes relajantes, reforzar el sistema inmunológico, mejorar la circulación sanguínea e, incluso, equilibrar el ánimo de las personas [147-149].

Con el acabado de tejidos de algodón utilizando distintas partículas se pretende conseguir aumentar la cantidad de iones negativos presentes en el aire, con el objeto de incrementar el bienestar y confort del propio usuario final. La actividad de éstas se incrementa si existe fricción sobre ellas, así pues se pretende aprovechar la fricción que nuestro cuerpo ejerce sobre las prendas textiles con el movimiento para potenciar la generación de iones negativos y consecuentemente incrementar o potenciar la sensación de bienestar del usuario.

Con el fin de evaluar el desprendimiento de iones negativos del tejido Co-210 tratado con micro y nanopartículas de distintas composiciones sin y con la adición de ligante (BTCA o resina acrílica) en el baño de aplicación, se ensayan las muestras mediante el iómetro Air Ion Counter modelo COM-3200Pro. Este sistema permite cuantificar el número de iones presentes en el aire mediante succión de éste. El ensayo se ha realizado durante 15 min, tomándose como referencia de estudio la media de iones negativos/cc de los valores adquiridos cada segundo.

Para facilitar el desprendimiento de iones del tejido, durante el ensayo el tejido se somete a una ligera fricción automática mediante la fijación del tejido sobre un agitador magnético y sobre éste se acciona el movimiento de un imán con cuerpo cilíndrico (comúnmente conocido como mosca magnética) de 3 cm de longitud. Durante 15 min el tejido se somete a el movimiento de la mosca a 200 rpm. Estas condiciones se han establecido como óptimas tras la realización de distintas pruebas.

Esta parte de la investigación se centra en evaluar el incremento de iones en el ambiente al ser el textil tratado con los compuestos y concentraciones descritos en la tabla 39. Para estudiar la influencia tanto de las micro o nanopartículas utilizadas, así como el producto utilizado como ligante para aumentar la durabilidad del acabado, se ensaya primeramente el tejido Co-210 sin tratar y tratado con 5 g/L de resina acrílica y 80 g/L de BTCA, referenciándose las muestras como Co-210, Co-210 Res y Co-210 BTCA, respectivamente. En la tabla 42 se muestra la media aritmética obtenida de los iones negativos/cc cuantificados por el equipo.

**Tabla 42.- Media de los iones negativos/cc cuantificados durante 15 min del tejido sin tratar y tratado con resina acrílica y BTCA**

|                    | Co-210 | Co-210 Res | Co-210 BTCA |
|--------------------|--------|------------|-------------|
| iones negativos/cc | 281    | 230        | 246         |

Los resultados de la tabla 42 muestran que la resina acrílica y el BTCA no influyen en el desprendimiento de iones negativos del tejido de algodón Co-210. Incluso se podría decir que desciende la cantidad de iones negativos existente en el ambiente, aunque la diferencia entre los resultados no es significativa para poder establecer esta conclusión.

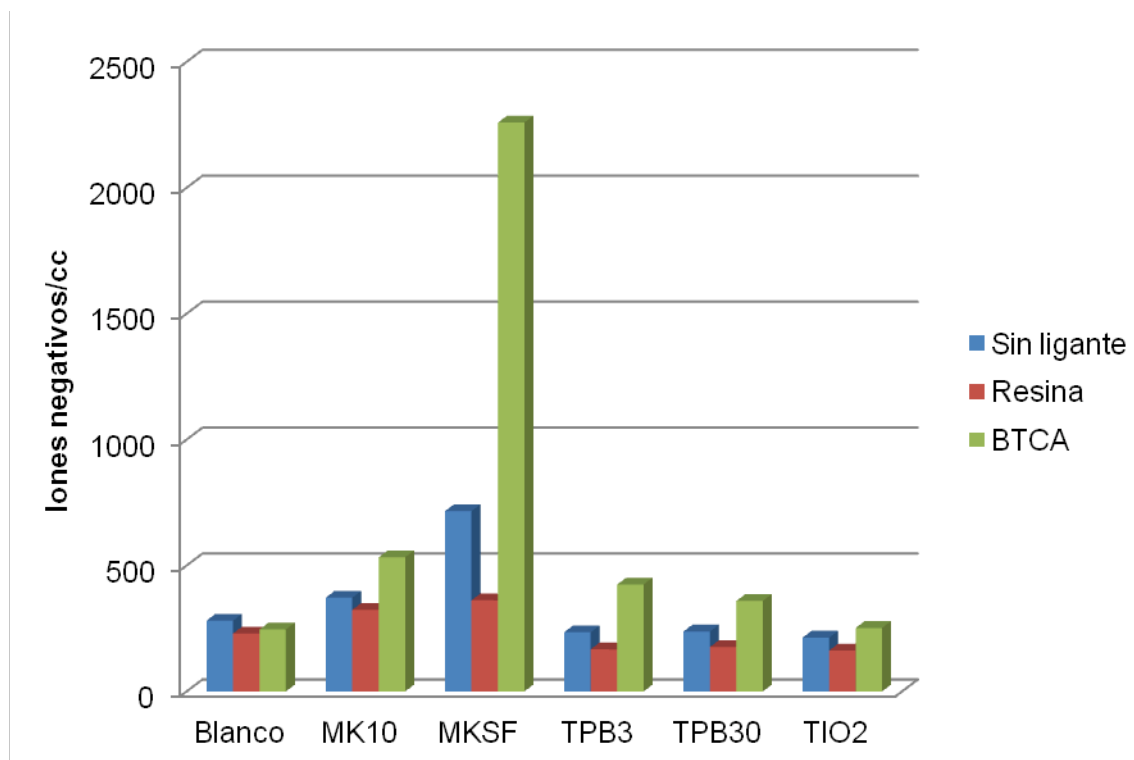
En la siguiente tabla se muestran los resultados de los tejidos tratados con distintas partículas (MK10, MKSF, TPB3, TPB30 y TiO<sub>2</sub>) utilizando en cada una de ellas la resina acrílica STK-100 o BTCA como agentes de ligante.

**Tabla 43.- Media de los iones negativos/cc cuantificados durante 15 min del tejido tratado con distintas micro y nanopartículas utilizando resina acrílica y BTCA como agente de ligante**

| Muestra      | iones negativos/cc |
|--------------|--------------------|
| MK10         | 372,33             |
| MK10 + RES   | 323,67             |
| MK10 +BTCA   | 532,67             |
| MKSF         | 716,00             |
| MKSF + RES   | 361,67             |
| MKSF +BTCA   | 2258,67            |
| TPB3         | 235,00             |
| TPB3 + RES   | 167,00             |
| TPB3 + BTCA  | 424,33             |
| TPB30        | 238,00             |
| TPB30 + RES  | 176,00             |
| TPB30 + BTCA | 359,33             |

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| TiO <sub>2</sub>        | 213,67 |
| TiO <sub>2</sub> + RES  | 162,33 |
| TiO <sub>2</sub> + BTCA | 252,00 |

Estos mismos resultados son representados en la figura 92, donde se puede ver claramente la influencia del tipo de partícula utilizada y el comportamiento cuando se añade en el baño de aplicación un agente de ligante, BTCA o resina acrílica.



**Figura 92. Media de los iones negativos/cc cuantificados durante 15 min del tejido tratado con distintas micro y nanopartículas utilizando resina acrílica y BTCA como agente de ligante**

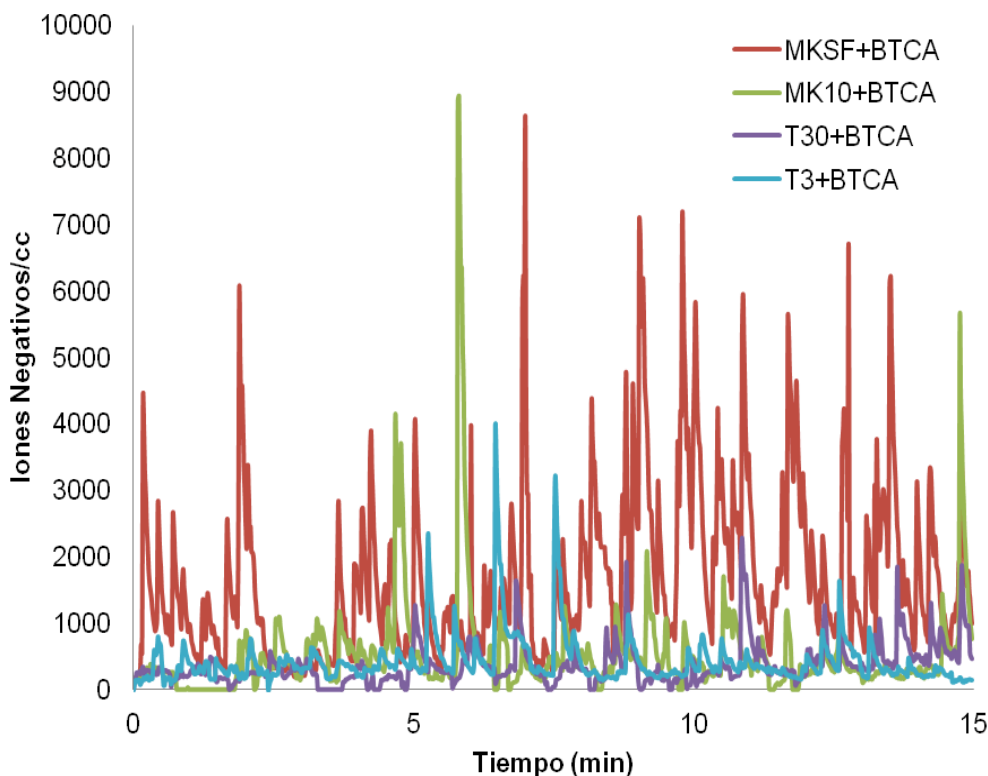
A la vista de los resultados obtenidos mediante el contador de iones negativos, se observa claramente que el producto que mayor cantidad de iones desprende es el MKSF, seguido de MK10. Se descartan las materias TPB30 y TiO<sub>2</sub>, ya que no incrementan la cantidad de iones existente en el ambiente si se compara con los resultados obtenidos con el tejido sin tratar.

Al comparar los resultados (figura 92) si se aprecian diferencias en función del agente de ligante utilizado. Se observa que la cantidad de iones negativos/cc descende considerablemente cuando en el baño de aplicación se añade resina acrílica como producto auxiliar. Contrariamente a este comportamiento, cuando el tejido es tratado con micropartículas utilizando el BTCA se aprecia un aumento significativo de iones negativos presentes en el aire. Es por ello que a pesar de no existir una tendencia clara en cuanto al ligado de partículas, los agentes de ligado si que influyen a la hora de funcionalizar el tejido, observando que la resina acrílica actúa inhibiendo la generación de iones. Puede parecer que la cantidad de ligante es elevado y se impida el efecto de generación de iones porque actúa haciendo de efecto iglú, es decir, recubriendo totalmente la partícula. Sin embargo las cantidades utilizadas son las recomendadas por el proveedor. La observación al microscopio no permite evidenciar la existencia del efecto iglú, y una reducción en su concentración reduciría en un incremento en la pérdida de partículas con los lavados, conllevando a un comportamiento no deseado y por tanto no se ha contemplado la posibilidad de reducir la concentración. En la figura 93 puede observarse una microfotografía de un tejido de algodón que ha sido impregnado con un baño de partículas de MKSF y resina acrílica.



**Figura 93. Microfotografía SEM, tejido de algodón tratado con MKSF y resina acrílica.**

Cabe señalar que de este modo, los productos que no obtenían buenos resultados, ya que prácticamente no se modificaba la generación de iones negativos al no utilizar ningún producto auxiliar (TPB3 y TPB30) si que producen mayor cantidad de iones negativos en el ambiente si se acompañan las micropartículas con BTCA en el baño de aplicación. En la figura 94 se representan los iones negativos presentes en el aire durante los 15 min de ensayo.

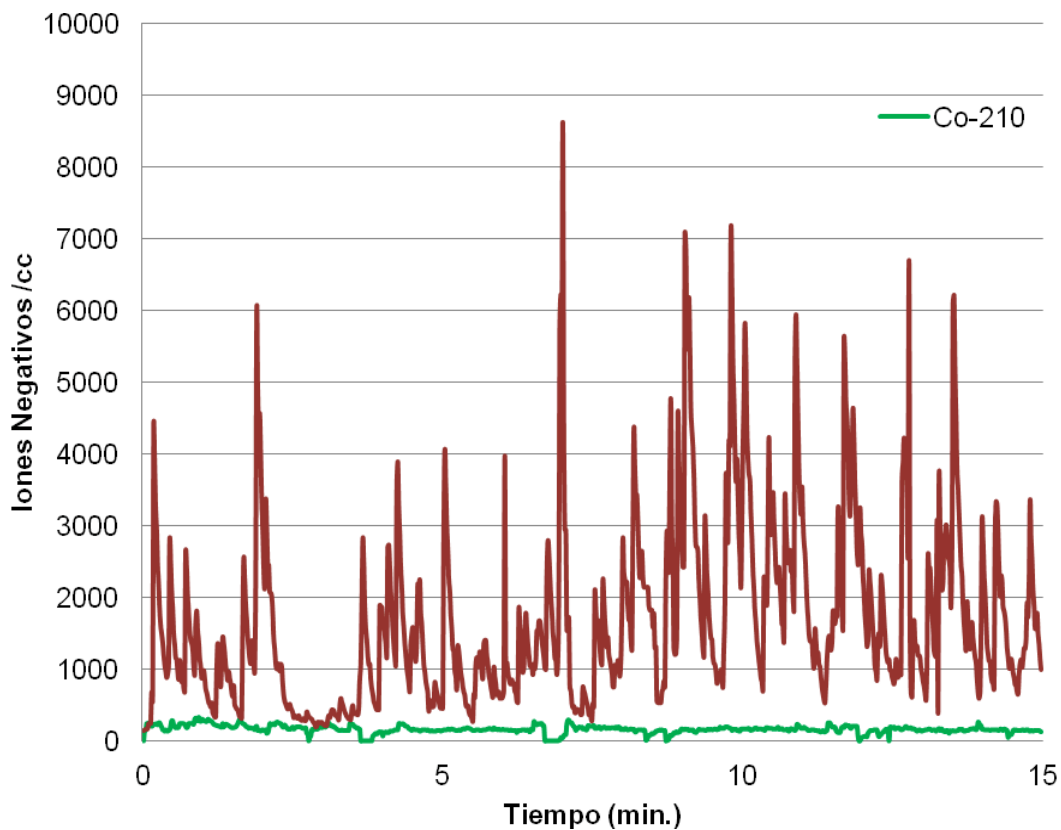


**Figura 94.** Iones negativos/cc cuantificados durante los 15 minutos de ensayo de los tejidos tratados con distintas partículas de silicio y BTCA.

Se observa (figura 94) que la acción de las partículas se inicia durante los primeros segundos de ensayo, no siendo constante el número de iones cuantificados durante los 15 minutos de ensayo. Se puede observar como es a partir de los 5 minutos de ensayo cuando se presentan las mediciones de mayor cantidad de iones negativos. Cabe destacar que las características de las partículas de silicio influyen en la generación de iones.

En la figura 95 se representa la muestra ensayada que mayor incremento de iones negativos/cc en el aire proporciona, correspondiendo al tejido tratado con 2 g/L de MKSF, 80 g/L de BTCA y 40 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . En la gráfica se indica la evolución de iones negativos/cc cuantificados durante los 15 minutos de ensayo del tejido tratado "MKSF+BTCA" y sin tratar "Co-210" siendo sometido a una ligera fricción continua mediante la acción de un agitador magnético a 200 rpm.





**Figura 95. Iones negativos/cc cuantificados durante los 15 minutos de ensayo del tejido “MKSF+BTCA” y “Co-210”**

El considerable incremento de los iones negativos liberados del tejido MKSF se observa claramente en la gráfica representada en la figura 95, al comparar los resultados junto con los del tejido sin tratar Co-210.

Al contrario que los resultados que presenta la muestra sin tratar, el tejido MKSF+BTCA presenta un comportamiento irregular, mostrando durante los 15 minutos múltiples picos, obteniendo el pico de valor máximo alrededor de 8500 iones negativos/cc a los 8 minutos y medio de ensayo.

## 2.4.2. Determinación de la protección ultravioleta del tejido

La prevención de los efectos nocivos sobre la piel que genera la radiación solar, principalmente debido a la radiación ultravioleta (UV) es un aspecto que va adquiriendo mayor importancia con del tiempo y que se ha acrecentado en los últimos años sobremanera. La radiación ultravioleta se compone de ultravioleta A, B y C siendo este último el más nocivo para la piel humana. Es por esto que es necesario proteger la piel humana mediante filtros como son los protectores solares, gafas de sol y la ropa. Es de conocimiento general que los filtros solares ofrecen protección contra el cáncer de piel. Sin embargo, tienen desventajas en el uso como la escasa confortabilidad, o la necesidad de aplicación frecuente. Por lo tanto, el uso de vestimenta protectora contra la radiación ultravioleta puede ser tenido en cuenta como una alternativa muy eficaz a los protectores solares.

La capacidad protectora de los tejidos frente a la radiación UV viene determinada por la capacidad de bloquear la irradiancia y evitar que esta llegue en gran parte a la piel humana. La protección de los tejidos son evaluados por su factor de protección ultravioleta (UPF).

Para la obtención del valor UPF de las muestras evaluadas se emplea un sistema que consiste en una lámpara de emisión de luz UV pudiéndose cambiar fácilmente los tubos con el objeto de conseguir diferentes longitudes de onda de emisión. Por lo tanto la lámpara permite emitir radiación en las zonas del ultravioleta A y B. Las longitudes de onda a las que emite la lámpara son 312 nm (UVB) y 365 nm (UVA).

La sonda captadora de luz UV se encuentra en la base de soporte de la lámpara ultravioleta por lo que toda la radiación incidente será captada por la sonda. La sonda va conectada al equipo Delta y éste conectado a un ordenador para el procesado de los datos. Finalmente estos dos equipos van insertados en una caja completamente opaca para evitar interferencias lumínicas en la medición.

Para ensayar las probetas, estas se superponen sobre el detector y se obtienen la irradiancia que traspasa el tejido a longitudes de onda 312 y 365 nm, a partir de estos datos y según el procedimiento descrito en el *“apartado III.2.3.1.1 Determinación de la protección ultravioleta”*, se obtiene el valor UPF de las muestras

ensayadas. En la tabla 44 se presentan los resultados de UPF resultante en cada una de las muestras ensayadas.

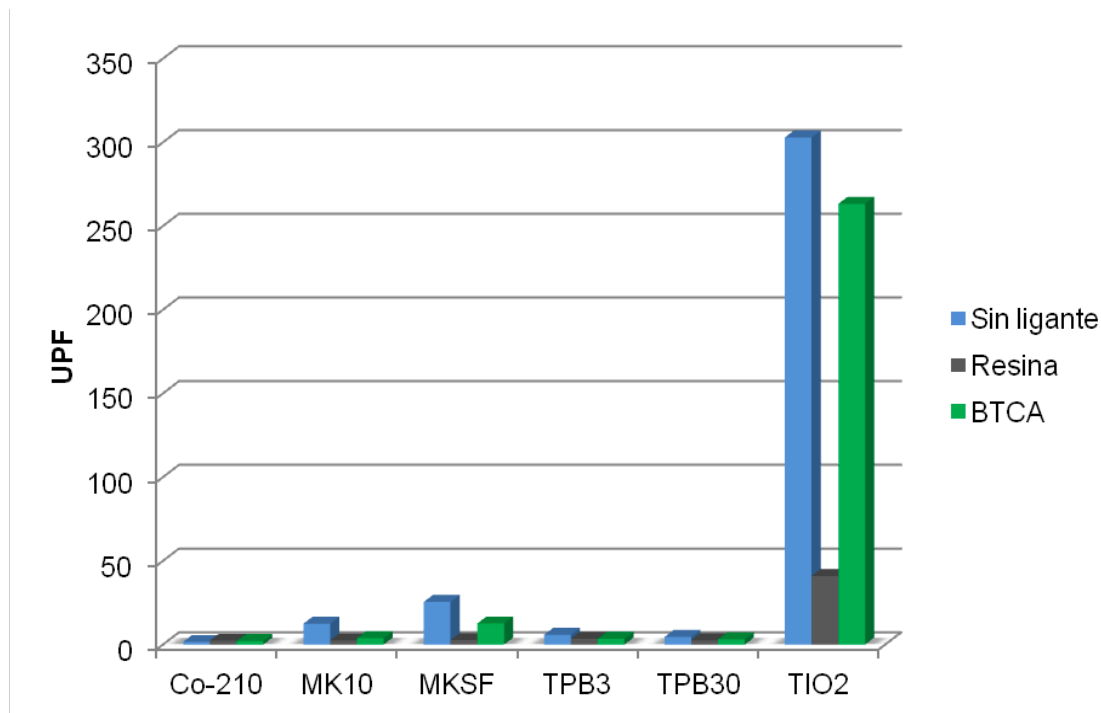
**Tabla 44.- Irradiancias obtenidas utilizando UVA y UVB en cada uno de las muestras ensayadas y el correspondiente UPF resultante**

|                               | UVA<br>(312 nm) | UVB<br>(365 nm) | UPF           |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Co-210                        | 0,25            | 0,11            | 1,54          |
| Co-210 Res                    | 0,22            | 0,08            | 2,27          |
| Co-210 BTCA                   | 0,21            | 0,08            | 2,17          |
| MK10                          | 0,20            | 0,05            | 3,80          |
| MK10 + RES                    | 0,20            | 0,05            | 3,44          |
| MK10 +BTCA                    | 0,09            | 0,01            | 12,46         |
| MKSF                          | 0,11            | 0,01            | 25,43         |
| MKSF + RES                    | 0,07            | 0,01            | 12,55         |
| MKSF +BTCA                    | 0,14            | 0,01            | 12,55         |
| TPB3                          | 0,19            | 0,05            | 3,44          |
| TPB3 + RES                    | 0,20            | 0,07            | 2,62          |
| TPB3 + BTCA                   | 0,15            | 0,03            | 5,84          |
| TPB30                         | 0,19            | 0,06            | 3,12          |
| TPB30 + RES                   | 0,24            | 0,07            | 2,59          |
| TPB30 + BTCA                  | 0,13            | 0,04            | 4,53          |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>        | <b>0,06</b>     | <b>0,00</b>     | <b>302,89</b> |
| <b>TiO<sub>2</sub> + RES</b>  | <b>0,08</b>     | <b>0,00</b>     | <b>40,93</b>  |
| <b>TiO<sub>2</sub> + BTCA</b> | <b>0,05</b>     | <b>0,00</b>     | <b>263,22</b> |

Previamente al análisis de los resultados, cabe comentar que es a partir de un UPF 40 cuando se considera que el textil analizado posee protección ultravioleta aceptable. Teniendo en cuenta esta aclaración, se destaca la protección ultravioleta de los tejidos tratados con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, siendo los únicos que presentan valores superiores a 40 de UPF.

Con la finalidad de poder comparar el comportamiento de las muestras ante la radiaciones UVA y UVB utilizando distintos agentes de ligante, BTCA y resina acrílica,

se representa, en la figura 96, el valor UPF para cada una de las muestras tratadas, siendo comparados dichos resultados con la muestra sin tratar Co-210 y tratada con 5 g/L de resina STK-100 y 80 g/L de BTCA junto 40 g/L de hipofosfito sódico utilizado como catalizador.



**Figura 96. UPF resultante para cada una de las muestras ensayadas.**

Con estos resultados se observa muy claramente que el  $\text{TiO}_2$  es el único producto estudiado que aporta al tejido una acción de protección ultravioleta. Por otro lado, si la atención se centra en la influencia del ligante utilizado, el resultado es el mismo que en el estudio de la cantidad de iones negativos generados, ya que al tratar el tejido con resina, esta inhibe el efecto de las partículas, en este caso la protección ultravioleta.

Contrariamente al comportamiento del BTCA con el desprendimiento de iones del tejido, el efecto de este ácido policarboxílico también influye en la protección UV, pero en este caso la funcionalización es menor, ocasionando por lo tanto menor protección UV que en el tejido tratado sin ningún tipo de ligante.

### 2.4.3. Conclusiones parciales

Los tejidos tratados con MKSF son los que mayor cantidad de iones negativos generan, seguidos de los sustratos foulardados con MK10, aunque cabe señalar que la diferencia de la media de iones negativos/cc cuantificados en el ambiente, entre los textiles con MKSF y los demás tratamientos, es considerablemente mayor.

En cambio si lo que se pretende es incorporar una mayor protección UV al tejido de algodón, son las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  las únicas capaces de aportar dicha función, obteniendo valores de UPF superiores a 40.

Al estudiar la influencia del agente de anclaje utilizado en el baño de aplicación, se observan dos comportamientos distintos según la naturaleza del ligante utilizado. Concluyendo que al utilizar resina como producto de ligante, ésta bloquea la generación de iones negativos producto de la ligera fricción del tejido tratado con distintas partículas, posiblemente debido a que la resina envuelve la superficie de las partículas creando un apantallamiento entre la partícula y el entorno.

En cambio si se utiliza BTCA como agente de anclaje entre las partículas utilizadas y la celulosa, se logra aumentar la producción de iones negativos de las mismas. Este hecho puede estar relacionado en el sistema de anclaje producido por cada ligante, ya que la resina acrílica logra fijar las partículas a la superficie de las fibras mediante la polimerización de la resina, en cambio el sistema por el que consigue el efecto de ligado de las partículas sobre las fibras de algodón, se logra mediante la reacción de esterificación entre la celulosa y el ácido policarboxílico y los grupos carboxilo libres del BTCA con las distintas partículas, pudiendo modificar la estructura química de estas y con ello la generación de iones como resultado de una continua fricción en la superficie del tejido tratado.

El comportamiento de la resina es el mismo al estudiar la protección UV del tejido. Siendo en este caso el bloqueo la reacción propia del  $\text{TiO}_2$  con los fotones de la luz solar. En cambio el comportamiento del BTCA difiere del efecto conseguido con la generación de iones, ya que en este caso, aunque en menor cantidad que en los resultados obtenidos al utilizar resina como ligante, se aprecia un descenso de UPF respecto la muestra tratada con  $\text{TiO}_2$  sin utilizar ningún tipo de producto auxiliar.

Esto puede estar influenciado en el hecho de que el  $\text{TiO}_2$  reacciona directamente con los fotones recibidos de la luz solar, por tanto si el BTCA ya ha reaccionado con algunos de los oxígenos del dióxido de titanio, quedan menor cantidad de moléculas no modificadas por la reacción de esterificación con el ácido policarboxílico, lo que conlleva a una menor interacción de los fotones con las nanopartículas.

## **V. Conclusiones**





De acuerdo con los objetivos planteados y atendiendo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

Desde el punto de vista general y acorde con el objetivo principal de la presente tesis doctoral, el trabajo de investigación ha permitido obtener un tejido de algodón de alta calidad con propiedades terapéuticas, las cuales confieren un confort y bienestar al usuario.

Con la realización de este trabajo de investigación se ha conseguido establecer un proceso de caracterización y evaluación de la eficacia del agente de entrecruzamiento utilizado con doble finalidad:

- Conferir un acabado fácil cuidado mediante la reticulación de la celulosa propia del tejido de algodón.
- Aportar mayor durabilidad de las micro y nanopartículas depositadas sobre el sustrato, con el propósito de incrementar la vida útil del tejido tratado.

La metodología empleada, así como las técnicas instrumentales y analíticas utilizadas y los resultados que se extraen de las mismas, permiten llegar a las siguientes conclusiones que se dividen al igual que en el apartado de resultados en dos bloques, los cuales se subdividen en diversos estudios.

## **ESTUDIO DE ENTRECruzAMIENTO DE DIVERSOS AGENTES PARA FIBRAS DE ALGODÓN**

### ***Influencia del ácido policarboxílico y procedimiento empleado sobre la pérdida de blancura del tejido***

Con la determinación del grado blancura resultante del estudio con espectrofotometría de reflexión se logra cuantificar y comparar la pérdida de blancura ocasionada por el ácido policarboxílico utilizado, la temperatura a la que se somete el tejido en el proceso de curado y el uso de catalizador en el baño de aplicación.

Del análisis de los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones.

- Las muestras tratadas con ácido cítrico, ácido succínico, ácido maleico y BTCA a 4 y 8 g/L y secadas a 85°C, presentan, todas ellas, una pérdida de blancura

- al comparar respecto la muestra sin tratar Co-115. El ácido que peor comportamiento presenta al valorar la pérdida de blancura, es el ácido maléico
- Tal y como cabía esperar, en el desarrollo de esta tesis se ha demostrado que a mayor concentración de ácido utilizado, mayor grado de amarilleamiento presentan.
  - Cuando estas mismas muestras son sometidas a un proceso de curado a 140, 150, 160, 170, 180, 190 y 200° C, se observa un comportamiento general en el que no se aprecia diferencia significativa del tejido a 20° C (tejido sin curar) o del tejido tratado a 160° C, siendo a partir de los 160°C cuando se observa un mayor amarilleamiento a mayor temperatura de curado empleada. Excepto las muestras tratadas con ácido maleico, ya que después del tratamiento tan sólo con el secado amarillean considerablemente. Este resultado no empeora al someter el tejido a altas temperaturas, y aunque parece que el tratamiento con ácido maleico sea estable a altas temperaturas, los resultados demuestran que el nivel de amarilleamiento para el tratamiento con este ácido es el más elevado.
  - El tejido de algodón no tratado es la muestra que mayor amarilleamiento presenta cuando se somete a las condiciones térmicas del proceso de curado utilizando diversas temperaturas, llegando a obtener el peor resultado a 200° C. Por tanto, se puede concluir que el tratamiento con ácidos policarboxílicos frena el amarilleamiento de las fibras de algodón durante el tratamiento térmico.
  - El ácido succínico y el BTCA son los ácidos carboxílicos que mejores resultados obtienen, siendo los tejidos tratados con ellos los que menor modificación del color presentan, tanto después del tratamiento, como tras someter los sustratos a altas temperaturas en el proceso de curado.
  - El catalizador  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  influye positivamente en la modificación del color con y sin ser expuesto el tejido tratado a distintas temperaturas, disminuyendo la pérdida de blancura de todas las muestras tratadas con los distintos ácidos policarboxílicos. Se obtiene en este caso que los que mejores resultados muestran son los textiles tratados con ácido cítrico, ácido succínico y ácido

BTCA. Así pues se concluye que debido a que el catalizador facilita la reacción ácido-celulosa de modo que permite incrementar la estabilidad de la celulosa al ser tratada con los ácidos.

El método azul de metileno permite valorar la cantidad de grupos carboxilo libres en mmol/100 g de tejido que posee el sustrato textil, comparando los resultados del tejido sin tratar Co-115 con los tejidos tratados con BTCA, ácido succínico y ácido cítrico utilizando una concentración de 8 g/L y 4 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  y curado a  $180^\circ\text{C}$ , después de haber sido secado a  $85^\circ\text{C}$ . Los resultados muestran que el tejido tratado con BTCA y  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  es el que mayor cantidad de grupos carboxilo libres presenta. Este resultado puede estar relacionado por la cantidad de grupos carboxilo que contiene el ácido en su estructura química.

Para corroborar los resultados conseguidos mediante el método azul de metileno se procede al análisis de las muestras con la técnica FTIR-ATR, tomándose como referencia de estudio el ratio de las bandas de absorbancia ( $1729\text{ cm}^{-1}/1317\text{ cm}^{-1}$ ) siendo características del grupo éster y del grupo  $-\text{CH}$  de la celulosa, respectivamente. Estos resultados permiten establecer como el ácido policarboxílico que mejor resultados obtiene desde el punto de vista del amarilleamiento del algodón y del número de grupos carboxilo libres capaces de reaccionar es el ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico. Por ello se ha seleccionado este ácido como el objeto de estudio en los siguientes apartados.

El estudio mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) centrado en el ratio  $1729\text{ cm}^{-1}/1317\text{ cm}^{-1}$  permite detectar la presencia del BTCA anclado a la fibra de celulosa en concentraciones muy inferiores a las que se utilizan para poder obtener acabados de alta calidad sobre los tejidos de algodón.

### ***Estudio del proceso y formulación óptima***

La optimización de los baños de productos antes de iniciar cualquier aplicación es necesaria a fin de conseguir una mayor deposición de los productos químicos empleados sobre los sustratos textiles y minimizar los efectos secundarios derivados de su aplicación.

En el presente apartado se establece la formulación y temperatura de curado óptima del tratamiento del tejido de algodón con el ácido 1,2,3,4, butanotetracarboxílico, con el fin de conseguir un efecto antiarruga o fácil cuidado y además aportar al tejido grupos funcionales libres que puedan reaccionar posteriormente con otros grupos funcionales de diversas materias.

Las conclusiones a las que se han llegado con el análisis de los tejidos tratados y sin tratar utilizando distintas concentraciones de ácido BTCA y diversas temperaturas en el proceso de curado son las siguientes:

- A través del análisis de resultados del método azul de metileno se obtiene que todas las muestras tratadas con distintas concentraciones de BTCA incrementan la cantidad de grupos carboxilo respecto la muestra sin tratar.
- Los tejidos tratados con una mayor concentración de BTCA poseen mayor número de grupos carboxilo, del mismo modo si se comparan las muestras con distintas temperaturas de curado, se observa la efectividad del tratamiento aumenta considerablemente al incrementar la temperatura de 160 a 180°C en las formulaciones de menor concentración de BTCA.
- Tomándose como referencia del grado de entrecruzamiento entre la celulosa y el ácido el ratio 1729/1317, se obtiene que a mayor concentración de ácido mayor reticulación se produce en la celulosa, estableciéndose como óptima la formulación de 80 g/L de BTCA y 40 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .
- El proceso de curado influye sobre la eficacia de la reacción entre los grupos carboxilo del BTCA y los grupos hidroxilo de la celulosa, obteniendo un aumento del ratio ( $1729 \text{ cm}^{-1}/1317 \text{ cm}^{-1}$ ) significativo al comparar el tejido tratado curado y sin curar.
- Se concluye que al tratar el tejido de algodón con BTCA se consigue modificar la recuperación de la arruga y la rigidez a la flexión obteniendo los mejores resultados al utilizar en el baño de aplicación concentraciones altas de ácido (60 y 80 g/L).

-

### ***Influencia del gramaje del tejido***

Mediante la técnica FTIR se compara el grado de entrecruzamiento obtenido con la aplicación de BTCA sobre tejidos de distinto gramaje. Concluyendo que el tejido Co-210 presenta un mayor aumento de los grupos éster característicos de la reacción de esterificación y de los grupos carboxílico propios del ácido BTCA. Este hecho debe estar mayoritariamente relacionado con el pick-up de cada tejido obtenido después del tratamiento, ya que el tejido de algodón Co-210 retiene mayor cantidad de baño y consecuentemente mayor cantidad de ácidos policarboxílicos, logrando un tratamiento mucho más eficaz.

En cambio la modificación de las propiedades del tejido después de ser tratado es mayor cuando se trata el tejido de menor gramaje Co-115, debido a que inicialmente el textil Co-115 posee menor rigidez a la flexión que el tejido Co-210.

### ***Comparación agentes de entrecruzamiento con y sin contenido de formaldehido***

Se establece un método a partir de los resultados obtenidos por la técnica instrumental FTIR-ATR, por la cual valorar de forma objetiva la cantidad de grupos hidroxilo libres presentes en el tejido. Estos resultados se verifican posteriormente con el método azul de metileno.

Los resultados obtenidos por ambas técnicas corroboran:

- El ácido policarboxílico BTCA, el cual contiene 4 grupos carboxilo, incorpora al tejido grupos carboxilo libres capaces de reaccionar con otros grupos funcionales. Por lo contrario, los tejidos tratados con el agente de entrecruzamiento basado en una resina DMDHEU modificada, Fixapret CL, tan solo reacciona con los grupos hidroxilo de la celulosa no quedando grupos funcionales libres.
- En ambos casos a mayor concentración de agente utilizado, mayor grado de entrecruzamiento se produce.

Se determina la pérdida de resistencia ocasionada por la degradación y reducción de las cadenas poliméricas de la celulosa. Al comparar ambos agentes, se llega a la conclusión de que la acción de ambos agentes, originan una pérdida de

resistencia al ser comparado éste parámetro con los resultados del tejido sin tratar. En cambio la resina DMDHEU modificada con bajo contenido de formaldehído produce una mayor pérdida de resistencia en ambos sentidos, trama y urdimbre.

## **FUNCIONALIZACIÓN DEL TEJIDO DE ALGODÓN**

### ***Caracterización de las micro-nanopartículas***

La caracterización previa de los productos comerciales antes de ser aplicados sobre los sustratos textiles, es de vital importancia a fin de conocer la apariencia, forma, dispersión de tamaños y composición química de éstas. Las técnicas instrumentales y analíticas empleadas para conocer dichas propiedades y características han sido: microscopía electrónica de barrido (FESEM) y microanálisis por rayos X (SEM-EDX).

De los resultados obtenidos se puede concluir que cada producto presenta partículas de tamaño muy diverso, excepto el  $\text{TiO}_2$ , todas las demás partículas son de tamaño micrométrico presentado un rango muy amplio de diámetros, desde 0,1 a 90  $\mu\text{m}$  en algunos casos. El producto que contiene partículas de silicio más pequeñas es el TPB3 (0,1 - 20  $\mu\text{m}$ ), seguido de TPB30 (0,1 - 40  $\mu\text{m}$ ) y MK10 (1 - 40  $\mu\text{m}$ ) y por último las partículas de MKSF (1 - 90  $\mu\text{m}$ ). Todas estas presentan una composición distinta, coincidiendo en que los principales elementos químicos son el silicio y el oxígeno, siendo el que mayor % de peso contienen en cada una de las muestras. También se han encontrado diversos elementos, aunque en porcentajes inferiores, como el magnesio, aluminio, potasio, calcio, hierro, zinc,...

Como su propio nombre indica, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , presentan una distribución de tamaños a escala nanométrica, entre 20 y 30 nm, siendo generalmente bastante esféricas. Como resultado del microanálisis con EDX se desprende que el principal elemento es el oxígeno y el titanio, presentándose también calcio en menor cantidad.

### ***Comparación sistemas de aplicación de nanopartículas***

Al comparar ambos procesos de aplicación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,

pulverizado e impregnación, y posteriormente someter los tejidos a diversos ciclos de lavado sucesivos se llega a las conclusiones siguientes.

- La acción de los lavados afecta la permanencia de las nanopartículas independientemente del proceso de acabado que se utilice.
- Se evidencia que el tejido tratado mediante impregnación presenta mayor deposición de partículas en la superficie de las fibras de algodón que el tejido tratado mediante pulverización, a pesar de aplicar la misma cantidad de disolución sobre el textil.
- Después de la acción de 5 ciclos de lavado el tejido tratado con fulard presenta mayor cantidad de partículas que el tejido tratado por pulverizado.

Se concluye, por lo tanto, que el proceso de aplicación mediante impregnación utilizando el sistema de fulardado es más eficaz que el sistema por pulverizado.

#### ***Influencia del tipo de ligante***

El estudio de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) permite estudiar la influencia de los procesos de lavado en la permanencia y estabilidad de las micro y nanopartículas de distintos tamaños y composición química sobre los sustratos textiles. Se concluye que la acción de los lavados domésticos afecta a la durabilidad de las partículas sobre el sustrato textil de algodón, pero no permite comparar y cuantificar la cantidad de partículas perdidas durante los lavados.

Es por ello que se recurre al microanálisis mediante la técnica instrumental SEM-EDX de los tejidos antes y después de realizar 10 lavados sucesivos. A continuación se detallan las conclusiones a las que se ha llegado a partir del análisis de los resultados obtenidos

- No solo la naturaleza del ligante afecta la deposición de las partículas, el tamaño de las micro y nanopartículas también influye en la permanencia de éstas sobre los tejidos.
- Se obtiene una mayor resistencia al lavado al utilizar BTCA en el baño de aplicación con partículas de tamaño entre 1 y 40  $\mu\text{m}$ .

- El ligado de las partículas de mayor tamaño es mayor cuando se utiliza resina acrílica como agente de ligante.

### ***Estudio de la funcionalización del tejido***

Con el propósito de determinar funciones que favorezcan el bienestar del usuario, se evalúan los iones negativos liberados/cc y la protección ultravioleta (UPF) de cada tratamiento utilizando partículas de diversas composiciones y ligantes de diferente naturaleza. A partir de los resultados obtenidos se establecen las siguientes conclusiones.

- Los tejidos tratados con MKSF son los que mayor cantidad de iones negativos generan, consiguiendo obtener una diferencia considerable respecto a los tejidos tratados con el resto de partículas.
- Respecto a la protección UV es el acabado con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que mejor resultados obtiene, siendo las únicas muestras capaces de aportar dicha función, obteniendo valores de UPF superiores a 40.
- La naturaleza del ligante afecta la función aportada por las propias micro y nanopartículas.
- Al utilizar resina como producto de ligante, ésta bloquea la liberación de iones negativos producto de la ligera fricción del tejido tratado con distintas partículas, posiblemente debido a que la resina envuelve la superficie de las partículas creando un apantallamiento entre la partícula y el entorno. En cambio si se utiliza BTCA como agente de anclaje entre las partículas utilizadas y la celulosa, se logra aumentar la producción de iones negativos de las mismas.
- Respecto la protección UV, el comportamiento de la resina también bloquea la acción de las nanopartículas, impidiendo en este caso la reacción propia del  $\text{TiO}_2$  con los fotones de la luz solar. En cambio el comportamiento del BTCA difiere del efecto conseguido con la generación de iones, ya que en este caso, aunque en menor cantidad que en los resultados obtenidos al utilizar resina como ligante, se aprecia un descenso



de UPF respecto la muestra tratada con TiO<sub>2</sub> sin utilizar ningún tipo de producto auxiliar.

## **METODOLOGÍA Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS**

Se determina la validez de los diferentes métodos y técnicas para evaluar el comportamiento del agente de entrecruzamiento utilizado tanto para obtener un acabado de alta calidad, como para que actúe como ligante de micro y nanopartículas.

- El grado de blancura obtenido mediante espectrofotometría de reflexión determina un valor por el cual poder cuantificar y comparar la pérdida de blancura ocasionada por el tratamiento.
- El método azul de metileno permite valorar la cantidad de grupos carboxilo libres en mmol/100 g de tejido que posee el sustrato textil.
- La espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) es una técnica experimental que permite conocer y corroborar tanto el grado de entrecruzamiento entre la celulosa y el agente utilizado, como valorar la cantidad de grupos carboxilo libres capaces de reaccionar con otras materias.
- La microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM) permite conocer la forma y distribución de tamaños aproximada de las micro y nanopartículas, así como la existencia y situación sobre los tejidos de algodón.
- El microscopio electrónico de barrido equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio (SEM-EDX) permite determinar la composición química de las partículas, así como cuantificar la cantidad de partículas depositadas sobre el sustrato textil a partir del análisis de los resultados.
- La modificación de las propiedades del tejido de algodón producto de la reticulación de la celulosa a través de los ensayos normalizados de capacidad de desarrugado, rigidez a la flexión y resistencia a la tracción.

- Las condiciones de fricción aplicadas sobre las muestras han permitido detectar cambios en la generación de iones de las muestras textiles tratadas con diferentes partículas.
- Tanto el iómetro como el método establecido para determinar la protección UV (UPF) del tejido permite valorar la funcionalización de cada tratamiento.

## **VI. Investigaciones futuras**



El presente trabajo de investigación ha permitido principalmente, establecer un protocolo de evaluación del grado de esterificación entre la celulosa y el agente de entrecruzamiento. A partir de las técnicas instrumentales y metodologías utilizadas en dicho protocolo, se han obtenido resultados satisfactorios derivados de la consecución, con éxito, de los objetivos planteados para el desarrollo de un acabado de alta calidad a partir del empleo de productos químicos libres de formaldehído y con la aplicación, en un mismo tratamiento, de micro y nanopartículas que aporten funciones las cuales favorezcan el bienestar y confort al usuario. Estos resultados verifican la eficacia de la metodología llevada a cabo durante la realización de la tesis doctoral, no concluyendo con la presentación del mismo, sino que se abre camino a futuras líneas de investigación con el fin de analizar aspectos no tratados en el presente trabajo y que permiten completar los resultados obtenidos. Seguidamente se detallan las posibles líneas de trabajo:

- En el trabajo de investigación se concluye que a mayor grupos funcionales posee el agente de entrecruzamiento, mayor grado de reticulación de la celulosa se produce. Teniendo en cuenta este hecho, existen diversos productos químicos libres de formaldehído que podrían reaccionar con la celulosa, o incluso el estudio de la combinación de algunos de ellos.
- Los tratamientos llevados a cabo, se han realizado sobre tejidos compuestos 100% de fibras de algodón de dos gramajes distintos. Una de las líneas de investigación futuras se basará en el estudio de la influencia del sustrato textil utilizado en la modificación de las propiedades que afecten el arrugado y la estabilidad dimensional posterior al lavado. En las que se valorarán parámetros como el ligamento, gramaje y composición de las fibras. Esta última característica es de gran envergadura ya que se estudiarán tejidos celulósicos de distintas composiciones.
  - Tejidos de fibras naturales celulósicas como el lino, yute o cáñamo. Al utilizar fibras de mayor grosor y robustez, se estudiará el tratamiento con agentes de entrecruzamiento como agente de ligado entre las fibras para la obtención de no tejidos.

- Tejidos de fibras artificiales celulósicas, como el lyocel, viscosa o el acetato. En este estudio se valorará entre otros resultados la influencia de la cristalinidad en la efectividad del tratamiento mediante difracción de rayos X.
  - Tejidos cuya composición se compone de una mezcla de fibras naturales celulósicas y sintéticas.
- Respecto el sistema de aplicación empleado para la incorporación de micro y nanopartículas, se estudiarán distintas técnicas con las que conseguir una distribución homogénea de las partículas. Para ello se recurrirá a diferentes estudios:
- Por un lado se centraría en evaluar el método sol-gel o recubrimiento. Para cada sistema o método de aplicación se determinarán las variables del proceso óptimas, evaluando las condiciones que permitan una mejor adherencia de las partículas sin disminuir o bloquear las propiedades de las mismas.
  - También se estudiará la posibilidad de incorporar dispersantes en el baño de aplicación para observar si permiten obtener distribuciones homogéneas de partículas que garanticen la estabilidad del preparado en un proceso industrial, o si incrementa el número de partículas depositadas por pulverización.
- Con la aplicación de partículas de silicatos y dióxido de titanio, se ha logrado aportar al tejido de algodón nuevas propiedades, con el uso de BTCA se incrementa la permanencia a la acción de los lavados. En futuros trabajos de investigación se aplicarán distintas partículas que logren funcionalizar el textil (antibacteriano, anti-olor, autolimpiante, cicatrizante, otros silicatos...) y del mismo modo se estudiará la influencia del BTCA como agente de ligante de dichas partículas.

- La permanencia de las partículas en este trabajo se ha estudiado mediante la acción de lavados sucesivos, del mismo modo se evaluará el mantenimiento y uso de los tejidos tratados ante procesos agresivos como puede ser el frote.
  
- En la presente tesis doctoral, la acción de las partículas en cuanto a la generación de iones negativos se ha evaluado mediante el desarrollo de un proceso de evaluación basado en el frote del tejido que contiene las partículas mediante un imán en unas condiciones determinadas. Investigaciones futuras se centraran en determinar si la generación de iones negativos se ve influenciada por:
  - La superficie de fricción (dimensiones, peso, etc.)
  - La temperatura del ambiente de ensayo ya que ello podría condicionar su aplicación en condiciones extremas de frío o de calor ya que ello podría condicionar su uso en exterior.





## **VII. Bibliografía**



1. Needles, H.L., *Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide*. 1986: Noyes Publications.
2. Dehabadi, V.A., Bushman, H.J., *Wrinkle resistant and comfort finishing of cotton textiles*. *Textiles: History, properties, performance and applications*, 2014: p. 367-382.
3. Heywood, D., *Textile finishing*. 2003: Society of Dyers and Colourists Bradford,, UK.
4. Rouette, H.-K., et al., *Encyclopedia of textile finishing*. Vol. 20. 2001: Springer Berlin.
5. Monie, H., *The cotton fibre*. 1904, Manchester.
6. Gilabert, E.J., *Apuntes de química textil V, VI, VII: materias textiles, polímeros textiles, fibras textiles*. 1991: Universidad Politécnica de Valencia.
7. Gacén, J. and J. Maillo, *Algodón y Celulosa: Estructura y propiedades*. 1987: Universitat Politècnica de Catalunya.
8. Monie, H., *The Structure of the Cotton Fibre*. 1890: Abel Heywood and Son.
9. Rollins, M., *The cotton fiber and cellulose*, Willey, Editor. 1965: New York.
10. Gacén, J., *Fibras textiles: propiedades y descripción:(curso básico)*. 1991: Universitat Politècnica de Catalunya.
11. Hermans, P.H., *Physics and chemistry of cellulose fibers: with particular reference to rayon*. 1949.
12. Spurlin, H., *Cellulose and Cellulose Derivatives*. Interscience Pub., New York, NY, 1943: p. p868.
13. Tesoro, G.C. and J. Willard, *Crosslinked cellulose*, in *Cellulose and Cellulose Derivatives, part 5*. 1971, Bikales and Segal; Wiley Interscience. p. 835-875.

14. Peters, R., *Textile Chemistry; The Chemistry of Fibers, Vol. I and Impurities in Fibers; Purification of Fibers, Vol. II*. 1963, Elsevier, New York.
15. Klemm, D., et al., *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
16. Lam, Y., C. Kan, and C. Yuen, *Wrinkle-resistant finishing of cotton fabric with BTCA-the effect of co-catalyst*. Textile research journal, 2011. **81**(5): p. 482-493.
17. Hapter, R.J., *Durable Press Cotton Goods*. Merrow Monographs, ed. J.G. Cook. 1971, New Orleans.
18. Bajaj, P., *Finishing of textile materials*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(3): p. 631-659.
19. Carrión Fité, F.J., *Influencia de los suavizantes de organopolisiloxano en la mejora de las propiedades físicas de tejido de algodón aprestado y en la redeposición de impurezas en el lavado*. J. Carrión Fité." Influencia de los suavizantes de organopolisiloxano en la mejora de las propiedades físicas de tejido de algodón aprestado y en la redeposición de impurezas en el lavado" en Boletín Intexter, núm. 119, 2001, p. 11-20, 2001.
20. Hall, A.J., *Textile finishing*, in *Finissage des textiles*. 1966, American Elsevier. New York. NYUSA.
21. Tootal-Broadhurst, *British Patent*. 1926.
22. Gagliardi, D. and I. Gruntfest, *Creasing and creaseproofing of textiles*. Textile research journal, 1950. **20**(3): p. 180-188.
23. Cooke, T., et al., *Mechanism of imparting wrinkle recovery to cellulosic fabrics*. Textile research journal, 1954. **24**(12): p. 1015-1036.
24. Haule, L., et al., *Surface and bulk chemical analysis of the durability of an easy care finish on cotton*. Cellulose, 2012. **19**(3): p. 1023-1030.
25. Lewin, M., *Handbook of Fiber Science and Technology Volume 2: Chemical Processing of Fibers and Fabrics--Functional Finishes*. Vol. 2. 1984: CRC Press.

26. Sharpe, G. and P. Mallinson, *Easy-care finishing of cellulose*. Textile finishing. Society of Dyers and Colourists, Bradford, 2003: p. 337-350.
27. Dehabadi, V.A., H.-J. Buschmann, and J.S. Gutmann, *Durable press finishing of cotton fabrics: An overview*. Textile research journal, 2013. **83**(18): p. 1974-1995.
28. Andrews, B., J.M. Simoneaux, and R.J. Harper, *Formaldehyde release and cellulose crosslinking with N-methylol agents: A delicate balance*. Die Angewandte makromolekulare Chemie, 1983. **115**(1): p. 115-129.
29. Vail, S.L. and W.C. Arney, *Reaction mechanisms of glyoxal-based durable-press resins with cotton*. Textile research journal, 1971. **41**(4): p. 336-344.
30. Ibrahim, N., et al., *Eco-friendly durable press finishing of cellulose-containing fabrics*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**(12): p. 2243-2253.
31. Tang, K., et al., *Effect of softeners and crosslinking conditions on the performance of easy-care cotton fabrics with different weave constructions*. Fibers and Polymers, 2013. **14**(5): p. 822-831.
32. Brotherton, D., K. Fung, and A. Anderson. *An alternative zero formaldehyde durable press system*. in *Book of papers, 1989 AATCC international conference*. 1989.
33. Choi, H.-M. and C.M. Welch, *Unsaturated dicarboxylic acids in non-formaldehyde DP finishing of cotton*. American Dyestuff Reporter, 1994. **83**(12): p. 48-53.
34. Choi, H.-M., C.M. Welch, and N. Morris, *Nonphosphorus Catalysts for Formaldehyde-Free DP Finishing of Cotton with 1, 2, 3, 4-Butanetetracarboxylic Acid Part I: Aromatic N-Heterocyclic Compounds*. Textile research journal, 1993. **63**(11): p. 650-657.
35. Hashem, M., et al., *An eco-friendly–novel approach for attaining wrinkle–free/soft-hand cotton fabric*. Carbohydrate polymers, 2009. **78**(4): p. 690-703.
36. McKerron, C., *Focuses on formaldehyde*. Chemical Week, 1987. **140**: p. 15.

37. Voncina, B., D. Bezek, and A.M. le Marechal, *Eco-friendly durable press finishing of textile interlinings*. FIBRES & TEXTILES IN EASTERN EUROPE, 2002. **10**(3): p. 68-71.
38. Cancer, I.A.f.R.o., *La OMS considera cancerígeno el formaldehído*. Revista Española de Patología, 2005. **38**(1): p. 62-63.
39. Puñal-Riobóo, J., et al., *La ocupación como factor de riesgo del cáncer oral y de faringe*. Acta Otorrinolaringológica Española, 2010. **61**(5): p. 375-383.
40. Frick, J. and R. Harper, *Investigations Toward Formaldehyde-Free Finishes'*. Textile research journal, 1982. **52**(2): p. 141-148.
41. Choi, H.-M. and Y.M. Kim, *Performance improvement of nonformaldehyde wrinkle resistant finished cotton fabrics treated with dialdehydes*. Fibers and Polymers, 2001. **2**(4): p. 190-195.
42. Lee, E.S. and S.I. Kim, *Effect of glycols and catalysts on cotton fabrics treated with glyoxal*. Fibers and Polymers, 2004. **5**(3): p. 230-233.
43. Yu, Y.H., E.S. Lee, and E.S. Bang, *A new catalyst for glyoxal durable press finish of cotton fabrics*. Fibers and Polymers, 2008. **9**(6): p. 715-719.
44. Kittinaovarat, S., P. Kantuptim, and T. Singhaboonponp, *Wrinkle resistant properties and antibacterial efficacy of cotton fabrics treated with glyoxal system and with combination of glyoxal and chitosan system*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(2): p. 1372-1377.
45. Whipple, E.B., *Structure of glyoxal in water*. Journal of the American Chemical Society, 1970. **92**(24): p. 7183-7186.
46. Frick, J. and R.J. Harper, *Acetals as crosslinking reagents for cotton*. Journal of Applied Polymer Science, 1984. **29**(4): p. 1433-1447.
47. Gonzales, E.J. and R.R. Benerito, *Effect of the catalyst upon the physical and chemical properties of cotton cellulose finished with derivatives of ethyleneurea*. Textile research journal, 1965. **35**(2): p. 168-178.

48. HUANG, L., Y.-p. LU, and L.-s. LI, *Advances in crease-resist agents for cotton fabric ( II)[J]*. Dyeing and Finishing, 2003. **9**: p. 013.
49. Tomasino, C., *Chemistry & technology of fabric preparation & finishing*. 1992: North Carolina State University NC.
50. Harifi, T. and M. Montazer, *Past, present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles*. Carbohydrate polymers, 2012. **88**(4): p. 1125-1140.
51. Reinhardt, R.M. and R.J. Harper, *A Comparison of Aftertreatments to Lower Formaldehyde Release from Cottons Crosslinked with Various Finishing Agents*. Journal of Industrial Textiles, 1984. **13**(4): p. 216-227.
52. Huang, K.-S., et al., *Application of mixed gel solution in the anti-wrinkle finishing of cotton fabrics*. Journal of The Textile Institute, 2007. **98**(2): p. 169-176.
53. Andrews, B. *Non-formaldehyde durable press finishing of cotton with citric acid*. in *Book of Papers-American Association of Textile Chemists and Colorists, International Conference & Exhibition*. 1989.
54. Welch, C.M., *Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents Part I: Catalyst, Additive, and Durability Studies*. Textile research journal, 1988. **58**(8): p. 480-486.
55. Welch, C.M., *Formaldehyde-free durable-press finishes*. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 1992. **22**(1): p. 32-41.
56. Welch, C.M., *Formaldehyde-free DP finishing with polycarboxylic acids*. American Dyestuff Reporter, 1994. **83**(9): p. 19-27.
57. Schramm, C., S.B. Vukušić, and D. Katović, *Non-formaldehyde durable press finishing of dyed fabrics: evaluation of cotton-bound polycarboxylic acids*. Coloration Technology, 2002. **118**(5): p. 244-249.
58. Andrews, B.K. and B.J. Trask-Morrell, *Esterification crosslink finishing of cotton fabric with tricarboxylic acids*. American Dyestuff Reporter, 1991. **80**(7): p. 26-31.

59. Yang, C.Q., *Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. I. Identification of the cyclic anhydride intermediate.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(5): p. 1187-1193.
60. Wang, C.C. and C.C. Chen, *Physical properties of crosslinked cellulose catalyzed with nano titanium dioxide.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **97**(6): p. 2450-2456.
61. Yang, C.Q., *FTIR spectroscopy study of ester crosslinking of cotton cellulose catalyzed by sodium hypophosphite.* Textile research journal, 2001. **71**(3): p. 201-206.
62. Bhattacharya, N. and A. Sahasrabudhe, *Cost Effective Catalyst for Polycarboxylic Acid Finishing.* Textile Chemist & Colorist, 1999. **31**(6).
63. Yang, C.Q., *Characterizing ester crosslinkages in cotton cellulose with FT-IR photoacoustic spectroscopy 1.* Textile research journal, 1991. **61**(5): p. 298-305.
64. Yang, C.Q., *FT-IR spectroscopy study of the ester crosslinking mechanism of cotton cellulose.* Textile research journal, 1991. **61**(8): p. 433-440.
65. Yang, C.Q. and X. Wang, *Formation of cyclic anhydride intermediates and esterification of cotton cellulose by multifunctional carboxylic acids: an infrared spectroscopy study.* Textile research journal, 1996. **66**(9): p. 595-603.
66. Rowland, S.P., et al., *Introduction of ester cross links into cotton cellulose by a rapid curing process.* Textile research journal, 1967. **37**(11): p. 933-941.
67. Yang, C.Q. and X. Wang, *Formation of five-membered cyclic anhydride intermediates by polycarboxylic acids: Thermal analysis and Fourier transform infrared spectroscopy.* Journal of Applied Polymer Science, 1998. **70**(13): p. 2711-2718.
68. Trask-Morrell, B., K. Andrews, and E. Graves, *Spectrometric Analyses of Polycarboxylic Acids.* Textile Chemist & Colorist, 1990. **22**(10).



69. Welch, C.M., *Durable Press Finishing without Formaldehyde*. Textile Chemist & Colorist, 1990. **22**(5).
70. Gillingham, E.L., D.M. Lewis, and B. Voncina, *An FTIR study of anhydride formation on heating butane tetracarboxylic acid in the presence of various catalysts*. Textile research journal, 1999. **69**(12): p. 949-955.
71. Šauperl, O., K. Stana-Kleinschek, and V. Ribitsch, *Cotton cellulose 1, 2, 3, 4 butanetetracarboxylic Acid (BTCA) crosslinking monitored by some physical—chemical methods*. Textile research journal, 2009. **79**(9): p. 780-791.
72. Trask-Morrell, B. and B.K. Andrews, *Thermoanalytical Ranking of Catalysts for Use with Polycarboxylic Acids as Durable Press Reactants<sup>1</sup>*. Textile research journal, 1992. **62**(3): p. 144-150.
73. Brown, R. and C. Tomasino. *Catalysis of 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid in the durable press finishing of cotton textiles*. in *Book of Papers, 1991 AATCC International Conference*. 1991: American Association of Textile Chemist and Colorist Research Triangle Park, NC.
74. Welch, C.M. and J.G. Peters, *Mixed Polycarboxylic Acids and Mixed Catalyst in Formaldehyde-Free Durable Press Finishing*. Textile Chemist & Colorist, 1997. **29**(3).
75. Morris, C.E., N.M. Morris, and B.J. Trask-Morrell, *Interaction of meso-1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid with phosphorus-containing catalysts for esterification cross-linking of cellulose*. Industrial & engineering chemistry research, 1996. **35**(3): p. 950-953.
76. Laemmermann, D., *New possibilities for non-formaldehyde finishing of cellulosic fibers*. Melliand Textilber, 1992. **3**: p. 274-279.
77. Wei, W., C.Q. Yang, and Y. Jiang, *Nonformaldehyde Wrinkle-Free Garment Finishing of Cotton Slacks*. Textile Chemist & Colorist, 1999. **31**(1).
78. Gu, X. and C.Q. Yang, *FT-IR and FT-Raman spectroscopy study of the cyclic anhydride intermediates for esterification of cellulose: I. Formation of anhydrides without a catalyst*. Research on chemical intermediates, 1998. **24**(9): p. 979-996.

79. Xiaohong, G. and C.Q. Yang, *FTIR spectroscopy study of the formation of cyclic anhydride intermediates of polycarboxylic acids catalyzed by sodium hypophosphite*. Textile research journal, 2000. **70**(1): p. 64-70.
80. Dehabadi, V.A., H.-J. Buschmann, and J.S. Gutmann, *Durable press finishing of cotton fabrics with polyamino carboxylic acids*. Carbohydrate polymers, 2012. **89**(2): p. 558-563.
81. Kottes, B., *Nonformaldehyde DP Finishing of Cotton with Citric Acid*. Textile Chemist & Colorist, 1990. **22**(9).
82. Demitri, C., et al., *Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **110**(4): p. 2453-2460.
83. Ghanbarzadeh, B., H. Almasi, and A.A. Entezami, *Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose*. Industrial crops and products, 2011. **33**(1): p. 229-235.
84. Almasi, B., Entezami, H., *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. Journal of Food Composition and Analysis, 2006. **11** (4): p. 697-702.
85. Watanabe, S. and C. Dawes, *The effects of different foods and concentrations of citric acid on the flow rate of whole saliva in man*. Archives of oral biology, 1988. **33**(1): p. 1-5.
86. Ning, W., et al., *The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends*. Carbohydrate polymers, 2007. **67**(3): p. 446-453.
87. Jiugao, Y., W. Ning, and M. Xiaofei, *The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol*. Starch-Stärke, 2005. **57**(10): p. 494-504.
88. Reddy, N. and Y. Yang, *Citric acid cross-linking of starch films*. Food chemistry, 2010. **118**(3): p. 702-711.
89. Segura, D.A., *Estudio de la funcionalización de textil de celulosa mediante entrecruzamiento con quitosano, quitooligosacáridos y microcápsulas de*

- quitosano y evaluación de las propiedades antimicrobianas*. Dirigida por Dr. Miquel Gimeno Seco. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, División Ciencias Básicas e Ingeniería, 2009.
90. Hsieh, S.H., et al., *Antimicrobial and physical properties of woolen fabrics cured with citric acid and chitosan*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **94**(5): p. 1999-2007.
91. Andrews, B.K., E.J. Blanchard, and R.M. Reinhardt, *Fabric Whiteness Retention in Durable Press Finishing with Citric Acid*. Textile Chemist & Colorist, 1993. **25**(3).
92. Chung, Y.-S., K.-K. Lee, and J.-W. Kim, *Durable press and antimicrobial finishing of cotton fabrics with a citric acid and chitosan treatment*. Textile research journal, 1998. **68**(10): p. 772-775.
93. Lu, Y. and C.Q. Yang, *Fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton*. Textile research journal, 1999. **69**(9): p. 685-690.
94. Orhan, M., D. Kut, and C. Gunesoglu, *Improving the antibacterial activity of cotton fabrics finished with triclosan by the use of 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid and citric acid*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **111**(3): p. 1344-1352.
95. Yang, C.Q., X. Wang, and I.-S. Kang, *Ester crosslinking of cotton fabric by polymeric carboxylic acids and citric acid*. Textile research journal, 1997. **67**(5): p. 334-342.
96. Yang, C.Q., et al., *Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics by combining citric acid with polymers of maleic acid*. Textile research journal, 1998. **68**(6): p. 457-464.
97. Yao, W., et al., *Durable Press Finishing of Cotton Fabrics with Citric Acid: Enhancement of Whiteness and Wrinkle Recovery by Polyol Extenders*. Industrial & engineering chemistry research, 2013. **52**(46): p. 16118-16127.
98. Parikh, D., D. Thibodeaux, and B. Condon, *X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons*. Textile research journal, 2007. **77**(8): p. 612-616.

99. Schramm, C., B. Rinderer, and O. Bobleter, *Nonformaldehyde DP Finishing with BTCA--Evaluation of the Degree of Esterification by Isocratic HPLC*. Textile Chemist & Colorist, 1997. **29**(9).
100. Kittinaovarut, S., *Cure, using nonformaldehyde btca/ia/aa combinations to impart durable press properties in cotton fabric*. 1998, Radford University.
101. Bertoniere, N.R., W.D. King, and C.M. Welch, *Effect of catalyst on the pore structure and performance of cotton cellulose crosslinked with butanetetracarboxylic acid*. Textile research journal, 1994. **64**(5): p. 247-255.
102. Zeronian, S., et al., *Effect of preswelling treatments on the properties of cotton fibers crosslinked with 1, 2, 3, 4 butanetetracarboxylic acid*. Textile research journal, 1993. **63**(8): p. 488-493.
103. Šaupperl, O., et al., *Application of spectrophotometric methods in assessing the influence of alkaline treatment on the degree of crosslinking of cotton cellulose with BTCA*. Croatica Chemica Acta, 2003. **76**(4): p. 293-298.
104. Bertoniere, N.R. and W.D. King, *Pore structure of cotton fabrics crosslinked with formaldehyde-free reagents*. Textile research journal, 1992. **62**(6): p. 349-356.
105. Zhou, Y., P. Luner, and P. Caluwe, *Mechanism of crosslinking of papers with polyfunctional carboxylic acids*. Journal of Applied Polymer Science, 1995. **58**(9): p. 1523-1534.
106. Yang, C.Q. and Y. Xu, *Paper wet performance and ester crosslinking of wood pulp cellulose by poly (carboxylic acid) s*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **67**(4): p. 649-658.
107. Lindström, T., L. Wågberg, and T. Larsson. *On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing*. in *13th Fundamental research symposium*. 2005: The Pulp and Paper Fundamental Research Society Cambridge, UK.
108. Guizhen, F., *Infection in Vibrancy Efficiency of Wood by Crosslinking Reaction between Wood and Polycarboxylic Acids [J]*. Scientia Silvae Sinicae, 2004. **6**: p. 022.

109. Cooper, D.J. and C.M. Herron, *Absorbent structure containing individualized, polycarboxylic acid crosslinked wood pulp cellulose fibers*. 1992, Google Patents.
110. Wang, C.-C. and C.-C. Chen, *Physical properties of the crosslinked cellulose catalyzed with nanotitanium dioxide under UV irradiation and electronic field*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **293**: p. 171-179.
111. Sricharussin, W., et al., *Effect of boric acid and BTCA on tensile strength loss of finished cotton fabrics*. *Textile research journal*, 2004. **74**(6): p. 475-480.
112. Shekarriz, S., et al., *Surface chemical analysis of 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid modified cotton*. *Journal of materials science*, 2003. **38**(13): p. 2945-2951.
113. Surina, R. and M. Andrassy, *Effect of preswelling and ultrasound treatment on the properties of flax fibers cross-linked with polycarboxylic acids*. *Textile research journal*, 2013. **83**(1): p. 66-75.
114. Yang, C.Q. and X. Wang, *Infrared spectroscopy studies of the cyclic anhydride as the intermediate for the ester crosslinking of cotton cellulose by polycarboxylic acids. II. Comparison of different polycarboxylic acids*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996. **34**(8): p. 1573-1580.
115. Kang, I.-S., et al., *Mechanical strength of durable press finished cotton fabrics part I: effects of acid degradation and crosslinking of cellulose by polycarboxylic acids*. *Textile research journal*, 1998. **68**(11): p. 865-870.
116. Xu, W. and Y. Li, *Cotton fabric strength loss from treatment with polycarboxylic acids for durable press performance*. *Textile research journal*, 2000. **70**(11): p. 957-961.
117. Schramm, C., B. Rinderer, and R. Tessadri, *Non-formaldehyde, crease resistant agent for cotton fabrics based on an organic-inorganic hybrid material*. *Carbohydrate polymers*, 2014.
118. Hou, A. and G. Sun, *Multifunctional finishing of cotton fabrics with 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride: Reaction mechanism*. *Carbohydrate polymers*, 2013. **95**(2): p. 768-772.

119. Lee, E.S. and H.J. Kim, *Durable press finish of cotton/polyester fabrics with 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid and sodium propionate*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **81**(3): p. 654-661.
120. Šaupperl, O. and K. Stana-Kleinschek, *Differences between cotton and viscose fibers crosslinked with BTCA*. Textile research journal, 2010. **80**(4): p. 383-392.
121. Caschera, D., et al., *Effects of plasma treatments for improving extreme wettability behavior of cotton fabrics*. Cellulose, 2014. **21**(1): p. 741-756.
122. Mohsin, M., et al., *Environment friendly finishing of sulphur, vat, direct and reactive dyed cotton fabric*. Journal of Cleaner Production, 2013. **53**: p. 341-347.
123. Xu, W., *Effect of crosslinking treatment on the crystallinity, crystallite size, and strength of cotton fibers*. Textile research journal, 2003. **73**(5): p. 433-436.
124. Yang, C.Q., *Effect of pH on Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric: FT-IR Spectroscopy Study Part II: Formation of the Anhydride Intermediate*. Textile research journal, 1993. **63**(12): p. 706-711.
125. Abdel-Halim, E., S.S. Al-Deyab, and A.Y. Alfaifi, *Cotton fabric finished with  $\beta$ -cyclodextrin: Inclusion ability toward antimicrobial agent*. Carbohydrate polymers, 2014. **102**: p. 550-556.
126. Ali, S.W., et al., *Antibacterial properties of Aloe vera gel-finished cotton fabric*. Cellulose: p. 1-10.
127. Yadav, G. and M. Thathagar, *Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts*. Reactive and Functional Polymers, 2002. **52**(2): p. 99-110.
128. Roy, P., et al., *Synthesis and analytical application of a chelating resin based on a crosslinked styrene/maleic acid copolymer for the extraction of trace-metal ions*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **94**(4): p. 1771-1779.
129. Pierre, C., *Process of preparing synthetic resins*. 1943, US Patent 2,324,483.

130. Xie, K., et al., *Micelle dyeing with low liquor ratio for reactive dyes using dialkyl maleic acid ester surfactants*. Journal of Cleaner Production, 2011. **19**(4): p. 332-336.
131. Gerendas, J., E. Wilhelm, and H. Wolf, *Process for dyeing cellulose fibers*. 1977, Google Patents.
132. Liao, Q., et al., *Protective Effect of Maleic Acid Derivatives on the Properties of Wool Fabric Dyed at 120° C*. Textile research journal, 2000. **70**(6): p. 555-560.
133. Coderch, L., et al., *Complementary study of optimizing a wool dyeing process with commercially available liposomes*. Textile research journal, 1999. **69**(10): p. 789-790.
134. Chen, D., C.Q. Yang, and X. Qiu, *Aqueous polymerization of maleic acid and cross-linking of cotton cellulose by poly (maleic acid)*. Industrial & engineering chemistry research, 2005. **44**(21): p. 7921-7927.
135. Peng, H., C.Q. Yang, and S. Wang, *Nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabrics using the combination of maleic acid and sodium hypophosphite*. Carbohydrate polymers, 2012. **87**(1): p. 491-499.
136. Choi, H.-M., *Nonformaldehyde Polymerization-Crosslinking Treatment of Cotton Fabrics for Improved Strength Retention*<sup>1</sup>. Textile research journal, 1992. **62**(10): p. 614-618.
137. Zeikus, J., M. Jain, and P. Elankovan, *Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999. **51**(5): p. 545-552.
138. Pérez-Rodríguez, A.T., et al., *Evaluación de las propiedades mecánicas de poliésteramidas derivadas de los ácidos tartárico y succínico*. Revista Cubana de Química, 2012. **24**(1): p. 3-9.
139. Ferrás, M.L.P. and C.Á.T.P. Rodríguez, *Poliamidas y poliésteramidas que presentan potencial aplicación en biomedicina*. Ciencias Holguín, 2010. **16**(3).

140. Escobar Ivirico, J.L., *Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres*. 2008.
141. Chen, C.-C. and C.-C. Wang, *Crosslinking of cotton cellulose with succinic acid in the presence of titanium dioxide nano-catalyst under UV irradiation*. Journal of sol-gel science and technology, 2006. **40**(1): p. 31-38.
142. Martín, J.R.S., *Los tejidos inteligentes y el desarrollo tecnológico de la industria textil*. Técnica Industrial, 2007. **268**: p. 39.
143. Capablanca Francés, L., *Evaluación de las variables que intervienen en el proceso de aplicación de microcápsulas a estructuras textiles*. 2013.
144. Islam, S., *Development of Automotive Textiles with Antiodour/Antimicrobial Properties*. 2008, RMIT University.
145. Terrés-Speziale, A.M., *Manejo de la contaminación ambiental intramuros*. Rev Mex Patol Clin, 2006. **53**(1): p. 29-38.
146. Thompson, P.D., *La atmosfera*. Colección Científica de Time-Life, 1983.
147. ANISIMOV, B., et al., *The aero-ionic composition of pressurized cabin air and its influence on the human body(Influence of ionized space cabin atmosphere on human physiological parameters)*. 1966., 1966: p. 32-46.
148. Krueger, A., W. Hicks, and J. Beckett, *Influence of air ions on certain physiological functions*. Medical Biometeorology. SW Tromp (ed.). Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1963: p. 351-369.
149. Krueger, A., *Are air ions biologically significant? A review of a controversial subject*. International journal of biometeorology, 1972. **16**(4): p. 313-322.
150. Takahashi, K., et al., *Negatively-charged air conditions and responses of the human psycho-neuro-endocrino-immune network*. Environment international, 2008. **34**(6): p. 765-772.
151. Yates, A., et al., *Air ions: past problems and future directions*. Environment international, 1986. **12**(1): p. 99-108.



152. Misiaszek, J., F. Gray, and A. Yates, *The calming effects of negative air ions on manic patients: a pilot study*. *Biological psychiatry*, 1987. **22**(1): p. 107-110.
153. OTSUKI, T., et al., *The biological effects of negatively-charged indoor air conditions*. *Kawasaki Medical Journal*, 2009. **35**(3): p. 205-214.
154. Pfeifer, Y. and F. Sulman, *Effect of Negative Air Ion Treatment on Blood Serotonin and Well-being in Weather sensitive Patients*.
155. Tom, G., et al., *The influence of negative air ions on human performance and mood*. *Human Factors: The Journal of the Human Factors and Ergonomics Society*, 1981. **23**(5): p. 633-636.
156. Algaba Joaquín, I.M., *Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora*. 2005.
157. Algaba, I. and A. Riva, *In vitro measurement of the ultraviolet protection factor of apparel textiles*. *Coloration Technology*, 2002. **118**(2): p. 52-58.
158. Mehrübeoğlu, M., et al., *Skin lesion classification using oblique-incidence diffuse reflectance spectroscopic imaging*. *Applied optics*, 2002. **41**(1): p. 182-192.
159. Suárez, H. and C. Cadena, *Mediciones de laboratorio de transmitancia UV a través de tejidos, anteojos para el sol y cremas protectoras*. *Avances en Energías Renovable y Medio Ambiente*, 2008. **12**: p. 33-9.
160. Riva Juan, A. and I.M. Algaba Joaquín, *Protección frente a la radiación ultravioleta ejercida por tejidos de calada fabricados con fibras celulósicas: estudio de la influencia del tipo de fibra y de algunos parámetros estructurales del tejido*. Riva, A.; Algaba, I." *Protección frente a la radiación ultravioleta ejercida por tejidos de calada fabricados con fibras celulósicas: estudio de la influencia del tipo de fibra y de algunos parámetros estructurales del tejido*". *Boletín Intexter*, 2006, núm. 130, p. 5-16.
161. Riva Juan, A., I.M. Algaba Joaquín, and M.R. Prieto Fuentes, *Influencia de la estructura química y concentración de dos blanqueadores ópticos en la mejora del upf de tejidos de algodón*.

162. Monllor, P., M.A. Bonet, and F. Cases, *Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics*. European Polymer Journal, 2007. **43**(6): p. 2481-2490.
163. Wang, C. and S.L. Chen, *Aromachology and its application in the textile field*. Fibres & textiles in eastern europe, 2005. **13**(6): p. 54.
164. Specos, M.M.M., et al., *Aroma finishing of cotton fabrics by means of microencapsulation techniques*. Journal of Industrial Textiles, 2010. **40**(1): p. 13-32.
165. Monllor, P., et al., *Improvement of Microcapsule Adhesion to Fabrics*. Textile research journal, 2010. **80**(7): p. 631-635.
166. Gisbert, J., et al., *Increasing hydration of the epidermis by microcapsules in sterilized products*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **113**(4): p. 2282-2286.
167. Specos, M., et al., *Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles*. Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene, 2010. **104**(10): p. 653-658.
168. Bou E., M.P., Bonet M., Gisbert J., Díaz P., *Tejidos con microcápsulas antimosquitos*. Revista química textil, 2010. **197**: p. 29-34.
169. Sawada, K. and H. Urakawa, *Preparation of photosensitive color-producing microcapsules utilizing in situ polymerization method*. Dyes and pigments, 2005. **65**(1): p. 45-49.
170. Park, N.-H., S.-L. Park, and K.-D. Suh, *Photochromic characteristics of monodisperse microcapsules containing azobenzene derivative-doped nematic liquid crystals*. Liquid Crystals, 2002. **29**(10): p. 1253-1258.
171. Giraud, S., et al., *Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating*. Polymer degradation and stability, 2005. **88**(1): p. 106-113.

172. Shin, Y., D.I. Yoo, and K. Son, *Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **96**(6).
173. Sánchez, P., et al., *Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules*. Thermochemica Acta, 2010. **498**(1): p. 16-21.
174. Mondal, S., *Phase change materials for smart textiles—An overview*. Applied Thermal Engineering, 2008. **28**(11): p. 1536-1550.
175. Capablanca, L., et al., *COATING PCMS ON FABRICS*. FASCICLE OF TEXTILES, LEATHERWORK: p. 55.
176. Fages Santana, E., *Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil*. Universitat Politècnica de València, Departamento de ingeniería textil y papelera, 2013.
177. Cheng, D., J. Yang, and Y. Zhao, *Antibacterial materials of silver nanoparticles application in medical appliances and appliances for daily use*. Chin. Med. Equip. J, 2004. **4**: p. 26-32.
178. Vigneshwaran, N., et al., *Functional finishing of cotton fabrics using silver nanoparticles*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2007. **7**(6): p. 1893-1897.
179. Zhang, F., et al., *Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish*. Fibers and Polymers, 2009. **10**(4): p. 496-501.
180. Mirjalili, M., N. Yaghmaei, and M. Mirjalili, *Antibacterial properties of nano silver finish cellulose fabric*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013. **3**(1): p. 1-5.
181. Klemenčič, D., et al., *Antimicrobial wool, polyester and a wool/polyester blend created by silver particles embedded in a silica matrix*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013. **111**: p. 517-522.

182. González García, F. and S. Gonzalez Garcia. *Modificaciones producidas por tratamiento térmico en las propiedades fisicoquímicas de los silicatos de la serie isomorfa montmorillonita-beidelita. I.* in *Anales de Edafología y Agrobiología*. 1953.
183. Amorós, J.L., V.B. Porcar, and A. Barba, *Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas*. 1994.
184. Domínguez, J.M. and I. Schifter, *Las arcillas: el barro noble*. 1992: Fondo de Cultura Económica.
185. Laszlo, P., *Las arcillas en química orgánica*. Mundo CÍCNIIÏCO, 1990. **102**: p. 552-561.
186. Largo Castro, D.P. and K.M. Villamarín Coral, *Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales*. 2013.
187. Rodriguez Franco, V. and A.N. Torres Espana, *TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES MEDIANTE ARCILLAS NATURALES Y MODIFICADAS*. 2013.
188. Sánchez-Soto, M., et al., *Caracterización y propiedades cerámicas de una pizarra aluminica que contiene pirofilita*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1999. **33**(4): p. 199-207.
189. Newman, A. and G. Brown, *The chemical constitution of clays*. Monograph, Mineralogical Society, 1987(6): p. 1-128.
190. Laszlo, P., *Chemical reactions on clays*. Science, 1987. **235**(4795): p. 1473-1477.
191. Pascual, J., et al., *Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay*. Polymer bulletin, 2009. **62**(3): p. 367-380.

192. Mun, M.K., J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *Preparation of poly (ethylene terephthalate) nanocomposite fibers incorporating a thermally stable organoclay*. Polymer bulletin, 2006. **57**(5): p. 797-804.
193. Wang, Y., et al., *Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites*. Composites part B: engineering, 2006. **37**(6): p. 399-407.
194. Ogata, N., et al., *Structure and thermal/mechanical properties of poly (l-lactide)-clay blend*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997. **35**(2): p. 389-396.
195. Kojima, Y., et al., *Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(4): p. 983-986.
196. Kashiwagi, T., et al., *Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites*. Polymer, 2004. **45**(3): p. 881-891.
197. Qin, H., et al., *Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene*. Polymer, 2005. **46**(19): p. 8386-8395.
198. Xu, B., et al., *Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: effects of clay layers*. Polymer, 2006. **47**(8): p. 2904-2910.
199. Wilson, M., *Clay mineralogical and related characteristics of geophagic materials*. Journal of Chemical Ecology, 2003. **29**(7): p. 1525-1547.
200. Hu, C., Z. Xu, and M. Xia, *Antibacterial effect of Cu<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism*. Veterinary microbiology, 2005. **109**(1): p. 83-88.
201. Williams, L., et al., *Killer clays*. Natural antibacterial clay minerals. Mineralogical Society Bulletin, 2004. **139**: p. 3-8.
202. Micó Vicent, B., F.M. Martínez Verdú, and E. Gilabert Pérez, *Estudio preliminar sobre la incorporación y/o síntesis de nanopigmentos para la tintura en CO<sub>2</sub> supercrítico*. 2010.

203. Deng, H., et al., *Low temperature preparation of nano TiO<sub>2</sub> and its application as antibacterial agents*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(s1B): p. s700-s703.
204. Montazer, M. and S. Seifollahzadeh, *Enhanced Self-cleaning, Antibacterial and UV Protection Properties of Nano TiO<sub>2</sub> Treated Textile through Enzymatic Pretreatment*. Photochemistry and photobiology, 2011. **87**(4): p. 877-883.
205. Veronovski, N., et al., *Self-cleaning and handle properties of TiO<sub>2</sub>-modified textiles*. Fibers and Polymers, 2009. **10**(4): p. 551-556.
206. Wu, D., et al., *Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO<sub>2</sub> through a facile approach*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(24): p. 3728-3733.
207. Han, K. and M. Yu, *Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by in situ polycondensation*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(2): p. 1588-1593.
208. Xin, J., W. Daoud, and Y. Kong, *A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics*. Textile research journal, 2004. **74**(2): p. 97-100.
209. Kim, I.-Y., et al., *Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications*. Biotechnology Advances, 2008. **26**(1): p. 1-21.
210. Lim, S.-H. and S.M. Hudson, *Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group*. Carbohydrate research, 2004. **339**(2): p. 313-319.
211. Lim, S.-H. and S.M. Hudson, *Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals*. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2003. **43**(2): p. 223-269.
212. Zheng, L.-Y. and J.-F. Zhu, *Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights*. Carbohydrate polymers, 2003. **54**(4): p. 527-530.

213. Fahmy, H. and M.M. Fouda, *Crosslinking of alginic acid/chitosan matrices using polycarboxylic acids and their utilization for sodium diclofenac release*. Carbohydrate polymers, 2008. **73**(4): p. 606-611.
214. Lim, S.-H. and S.M. Hudson, *Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish*. Carbohydrate polymers, 2004. **56**(2): p. 227-234.
215. Sepahi Rad, P., M. Montazer, and M. Karim Rahimi, *Simultaneous antimicrobial and dyeing of wool: a facial method*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **122**(2): p. 1405-1411.
216. Shenassa, T., et al. *Antibacterial and wrinkle resistance finishing of cotton fabric with chitosan and citric acid*. in *6th National Conference on Iran Textile Engineering*. 2007.
217. Yang, Q., et al., *Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal*. Carbohydrate polymers, 2005. **59**(2): p. 205-210.
218. Purwar, R. and M. Joshi, *Recent Developments in Antimicrobial Finishing of Textiles--A Review*. AATCC review, 2004. **4**(3).
219. Kim, Y.H., et al., *Durable antimicrobial treatment of cotton fabrics using N-(2-hydroxy) propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride and polycarboxylic acids*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(6): p. 1567-1572.
220. Hashem, M., P. Hauser, and B. Smith, *Wrinkle recovery for cellulosic fabric by means of ionic crosslinking*. Textile research journal, 2003. **73**(9): p. 762-766.
221. El-Tahlawy, K.F., et al., *The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan*. Carbohydrate polymers, 2005. **60**(4): p. 421-430.
222. Huang, K.S., et al., *Antiwrinkle treatment of cotton fabric with a mixed sol of TEOS-TTB/DMDHEU*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(4): p. 2559-2564.

223. Montazer, M. and M.G. Afjeh, *Simultaneous x-linking and antimicrobial finishing of cotton fabric*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(1): p. 178-185.
224. Cheng, X. and C.Q. Yang, *Flame retardant finishing of cotton fleece fabric: Part V. Phosphorus-containing maleic acid oligomers*. Fire and Materials, 2009. **33**(8): p. 365-375.
225. Weil, E.D. and S.V. Levchik, *Flame retardants in commercial use or development for textiles*. Journal of Fire Sciences, 2008. **26**(3): p. 243-281.
226. Yang, H. and C.Q. Yang, *Nonformaldehyde flame retardant finishing of the Nomex/Cotton blend fabric using a hydroxy-functional organophosphorus oligomer*. Journal of Fire Sciences, 2007. **25**(5): p. 425-446.
227. Wu, X. and C.Q. Yang, *Flame retardant finishing of cotton fleece fabric: part III—the combination of maleic acid and sodium hypophosphite*. Journal of Fire Sciences, 2008. **26**(4): p. 351-368.
228. Li, Z., Y. Xing, and J. Dai, *Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates*. Applied surface science, 2008. **254**(7): p. 2131-2135.
229. Shao, H., et al., *Water and oil repellent and durable press finishes for cotton based on a perfluoroalkyl-containing multi-epoxy compound and citric acid*. Textile research journal, 2004. **74**(10): p. 851-855.
230. Montazer, M., *Water Repellent finishing of cotton fabric*. 1996, Leeds University.
231. Xu, W. and T. Shyr, *Applying a nonformaldehyde crosslinking agent to improve the washing durability of fabric water repellency*. Textile research journal, 2001. **71**(9): p. 751-754.
232. Huang, W., et al., *Enhanced washing durability of hydrophobic coating on cellulose fabric using polycarboxylic acids*. Applied surface science, 2011. **257**(9): p. 4443-4448.
233. Badulescu, R., et al., *Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibers*. Carbohydrate polymers, 2008. **71**(1): p. 85-91.



234. Voncina, B. and V. Vivod, *Cyclodextrins in textile finishing. Bojana Voncina and Vera Vivod (2013). Cyclodextrins in Textile Finishing, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, Dr. Melih Gunay (Ed.), ISBN: 978-953-51-0892-4, 2013.*
235. Voncina, B., *Application of cyclodextrins in textile dyeing.* Textile dyeing. Rijeka: InTech, 2011: p. 373-392.
236. Martel, B., et al., *Capture and controlled release of fragrances by CD finished textiles.* Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry, 2002. **44**(1-4): p. 439-442.
237. Reuscher, H. and R. Hirsenkorn. *BETA W7 MCT—new ways in surface modification.* in *Proceedings of the Eighth International Symposium on Cyclodextrins.* 1996: Springer.
238. Martel, B., et al., *Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: study of the process parameters.* Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(7): p. 1449-1456.
239. Medronho, B., et al., *Cyclodextrin-grafted cellulose: Physico-chemical characterization.* Carbohydrate polymers, 2013. **93**(1): p. 324-330.
240. Voncina, B. and A.M. Le Marechal, *Grafting of cotton with  $\beta$ -cyclodextrin via poly (carboxylic acid).* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **96**(4): p. 1323-1328.
241. Morris, N.M., et al., *Quantitative Determination of Polycarboxylic Acids on Cotton Fabrics by NIR.* Textile Chemist & Colorist, 1994. **26**(11).
242. Wagner, C., *Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures.* Journal of Applied Physics, 2004. **29**(9): p. 1295-1297.
243. Parkhomenko, É.I., *Electrification phenomena in rocks.* 1971: Pleunum Press.
244. Ouellette, R., *Ionized compositions and methods of use therefore.* 2006, Google Patents.
245. Peng-yu, B., C. Yue-hua, and L. Ru-qin, *The Mechanism of Negative-ion Generation of Natural Fiber Fabrics.* 东华大学学报 (英文版, 2007. **24**(3).

246. Dransfield, G., *Inorganic sunscreens*. Radiation protection dosimetry, 2000. **91**(1-3): p. 271-273.
247. Uğur, Ş.S., M. Sarıışık, and A.H. Aktaş, *Nano-TiO<sub>2</sub> based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection*. Fibers and Polymers, 2011. **12**(2): p. 190-196.
248. Saravanan, D., *UV protection textile materials*. AUTEX Research journal, 2007. **7**(1): p. 53-62.
249. Deshpande, R.H. and K.G. Chavan, *Ultraviolet-blocking cotton textiles using nano-TiO<sub>2</sub>*. Melliand International, 2013. **19**(4).
250. Davidson, G. and T. Nevell, *9—THE ACIDIC PROPERTIES OF COTTON CELLULOSE AND DERIVED OXYCELLULOSES. Part V—A COMPARISON OF VARIOUS METHODS PROPOSED FOR THE DETERMINATION OF CARBOXYL CONTENT*. Journal of the Textile Institute Transactions, 1948. **39**(3): p. T102-T117.
251. Samuelson, O. and A. Wennerblom, *Determination of carboxyl groups in cellulose*. Svensk Papperstidn, 1955. **58**: p. 713-716.
252. Albertsson, U. and O. Samuelson, *A colorimetric method for the determination of carbonyl groups in cellulose*. Analytica Chimica Acta, 1962. **27**: p. 434-440.
253. Skoog, D.A., D.M. West, and M. Calcagno, *Análisis instrumental*. 1984: Interamericana.
254. Gambichler, T., P. Altmeyer, and K. Hoffmann, *Comparison of methods: determination of UV protection of clothing*, in *Cancers of the Skin*. 2002, Springer. p. 55-61.
255. Riva, A., *Que es el UPF de un tejido?* Revista de Química Textil, 1999: p. 72-78.
256. Campos, J., Diaz, P., Montava, I., Bonet, M., Monllor, P., *Estudio de un método para la medición del factor de protección ultravioleta*. Revista de Química Textil, 2012. **209**: p. 28-33.

257. Campos, J., Diaz, P., Montava, I., Bonet, M., *Influencia de los parámetros estructurales de los tejidos de calada en la protección frente a la radiación ultravioleta*. Avances en ingeniería medioambiental, 2012. **7**: p. 87-98.
258. Campos, J., Diaz, P., Montava, I., Bonet, M., Bou-Belda, E., *Ultraviolet Protection of seaweed threads in textiles*. International Conference Innovate solutions for sustainable development of textiles and leather industry., 2013: p. 35-39.
259. Campos, J., Diaz, P., Montava, I., Bonet, M., *Validation of a new method for determining the ultraviolet protection factor*, in *XXIII IFACT International Congress*, I.F.o.A.o.T.C.a. Colourist, Editor. 2013. p. 129-131.
260. Chung, C., M. Lee, and E.K. Choe, *Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy*. Carbohydrate polymers, 2004. **58**(4): p. 417-420.
261. Liu, Y., D. Thibodeaux, and G.R. Gamble. *Development of simple algorithm for direct and rapid determination of cotton maturity from FT-IR spectroscopy*. in *SPIE Defense, Security, and Sensing*. 2011: International Society for Optics and Photonics.
262. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Table and Charts*. Wiley, Chichester, 2001.
263. Fortier, C.A., et al., *Identification of cotton and cotton trash components by Fourier transform near-infrared spectroscopy*. Textile research journal, 2011. **81**(3): p. 230-238.
264. Fortier, C., *Fourier transform spectroscopy of cotton and cotton trash*. Fourier Transform, 2012: p. 103-120.
265. Bautista Pérez, L., *Tratamientos de tejidos de algodón con ozono: análisis de las variables de proceso, aproximación cinética, estudio del envejecimiento y caracterización superficial*.
266. Himmelsbach, D.S., J.W. Hellgeth, and D.D. McAlister, *Development and use of an attenuated total reflectance/fourier transform infrared (ATR/FT-IR) spectral database to identify foreign matter in cotton*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(20): p. 7405-7412.

267. Cheng, H. and A. Biswas, *Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation*. Carbohydrate polymers, 2011. **84**(3): p. 1004-1010.
268. Mortazavi, S.M. and P. Esmailzadeh Boukany, *Application of Mixtures of Resin Finishing to Achieve Some Physical Properties on Interlining Cotton Fabrics: I- Effect of Stiffening and Cross-linking Agents*. IRANIAN POLYMER JOURNAL., 2004. **13**: p. 213-218.
269. Schramm, C., et al., *Treatment of 1, 3-dimethylol-4, 5dihydroxyimidazolidine-2-one finished cellulosic material with tetraethoxysilane or glycidyloxypropyl-trimethoxysilane solutions*. Journal of materials science, 2005. **40**(8): p. 1883-1891.

## **VIII. Publicaciones y Congresos**



---

## 1. Capítulos de libro

---

Autores: E. Bou, M. Bonet, P. Monllor, P. Diaz

Título: Estudio comparativo del proceso de aplicación de  $\text{TiO}_2$  sobre tejidos de algodón

Editorial: Editorial Marfil

Ref. libro: Avances en Ingeniería Medioambiental ISBN: 978-84-268-1536-1 Clave: CL

Volumen: III páginas: 21-30 año: 2012

---

Autores: E. Bou-Belda, M. Bonet, P. Monllor, P. Díaz, I. Montava, J. Gisbert.

Título: New approaches and applications on cellulosic fabric crosslinking

Editorial: Nova Science Publishers, Inc.

Ref. Libro: Chemistry research and applications. Textiles: history, properties and performance and applications Clave: CL  
ISBN: 978-1-63117-262-5

Volumen: 13 Páginas: 355-366 Año: 2014

---

## 2. Artículos Revistas

---

Autores: E. Bou, M. Bonet, P. Monllor, J. Gisbert

Título: Variación del color en las fibras textiles de algodón tratados con ácidos policarboxílicos

Editorial: Federación de Asociaciones de Ingenieros Industriales de España

Ref. revista: DYNA ISSN: 0012-7361/ issn electrónico: 1989-1490 Clave: A

Volumen: 88.1 páginas: 114-119 año: 2013

---

Autores: E. Bou-Belda, M. Bonet, P. Monllor, P. Díaz.

Título: A comparison between acrylic resin and butanetetracarboxylic acid used to bind  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to cotton fabrics.

Editorial: Sage

Ref. revista: Textile Research Journal ISSN: 0040-5175 / ISSN electrónico:  
1746-7748

Clave: A

Volumen: en páginas: año:  
revisión

---

Autores: E. Bou-Belda, M. Bonet, P. Monllor, P. Díaz.

Título: A comparison between crosslinking agents for cotton fabrics depending on their formaldehyde content.

Editorial: Sage

Ref. revista: Textile Research Journal ISSN: 0040-5175 / ISSN electrónico:  
1746-7748

Clave: A

Volumen: páginas: año:  
enviado

---

Autores: E. Bou-Belda, M. Bonet, P. Monllor, J. Gisbert.

Título: Adhesion of microparticles into cotton fabrics by crosslinking agents compared with an acrylic resin.

Editorial: Taylor & Francis

Ref. revista: Journal of the textile institute ISSN: 0040-5000 ISSN electrónico:  
1754-2340

Volumen: páginas: año:  
enviado

---

Autores: E. Bou-Belda, M. Bonet, P. Monllor, J. Gisbert.

Título: Influence of binding agent on the properties of the micro and nanoparticles on cotton fabrics.

Editorial: JOHN WILEY & SONS PUBLISHERS

Ref. revista: Journal of applied polymer science ISSN: 0021-8995 ISSN  
electrónico: 1097-4628

Volumen: páginas: año:  
enviado

---



### 3. Congresos

---

Autores: E. Bou, M. Bonet, P. Monllor, I. Montava

Título: Cotton yellowing by polycarboxilic acids

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference

Publicación: Annals of the University of Oradea ISSN: 1843-813x.

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2011 (27-28 Mayo)

---

Autores: E. Bou, P. Monllor, M. Bonet, J. Gisbert, P. Diaz

Título: Tratamiento del algodón con ácidos polycarboxílicos. Influencia del catalizador.

Tipo de participación: Póster

Congreso: VII congreso."La investigación ante la sociedad del conocimiento"

Publicación: Actas de la Jornada. ISBN: 978-84-694-9814-9

Lugar de celebración: Alcoy (España)

Año: 2011 (10-11 Noviembre)

---

Autores: E. Bou, P. Monllor, M. Bonet, P. Diaz

Título: Crosslinking analysis of cotton fabrics with 1,2,3,4 butanetetracarboxilic acid and influence of the alkaline laundering

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles industry

Publicación: : Annals of the University of Oradea ISSN: 1843-813x.

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2012

---

Autores: E. Bou, P. Monllor, M. Bonet, P. Diaz

Título: Effect of cotton fabric weight per square metre on durable press

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles industry

Publicación: Annals of the University of Oradea ISSN: 1843-813x.

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2012

---

Autores: E. Bou, , P. Monllor, M. Bonet, J. Gisbert

Título: tratamiento de tejidos de algodón con ácidos policarboxílicos

Tipo de participación: (ponencia, potser, conf. Invitada. Presidencia sesión etc.) Póster

Congreso: 38 Symposium de la Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles

Lugar de celebración: Barcelona

Año: 2012

---

Autores: E. Bou-Belda, M. Bonet, P. Monllor, I. Montava

Título: Behaviour of cotton treated with polycarboxylic acids and cured by ironing.

Tipo de participación: Póster

Congreso: IFATCC. XXIII International Congress

Publicación: Programme and abstracts

ISBN: 978-963-9970-32-8

Lugar de celebración: Budapest (Hungría)

Año: 2013 (8-10 mayo)

---

Autores: E. Bou-Belda, P. Monllor, M. Bonet, P. Díaz

Título: estudio de la influencia de la presencia de ligante en la aplicación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre tejido de algodón

Tipo de participación: Póster

Congreso: Jornadas de Innovaciones Científicas en Adhesión

Publicación: actas de las jornadas.

ISBN: 978-84-940379-3-1

Lugar de celebración: Valencia (España)

Año: 2013 (16-17 Mayo)

---

Autores: E. Bou-Belda, P. Monllor, M. Bonet, P. Díaz

Título: Influence of the amount of the BTCA on the effectiveness crosslinking cotton

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles industry

Publicación: : Annals of the University of Oradea

ISSN: 1843-813x.

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2014

---

---

Autores: E. Bou-Belda, P. Monllor, M. Bonet, J. Gisbert, P. Diaz

Título: Influence of resin to bind silica particles on the cotton fabric

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles industry

Publicación: : Annals of the University of Oradea

ISSN: 1843-813x.

Lugar de celebración: Oradea (Rumanía)

Año: 2014

---



## **IX. Apéndices**



## 1. Listado figuras

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Figura 1.  | Microfotografía a 1500 aumentos de fibras de algodón. ....   | 24 |
| Figura 2.  | Microfotografía sección transversal fibra de algodón a 1000 aumentos .....   | 25 |
| Figura 3.  | Estructura de la fibra de algodón [10].....  | 28 |
| Figura 4.  | Esquema de la celulosa.....  | 31 |
| Figura 5.  | Puentes de hidrógeno intramoleculares en la celulosa. ....   | 31 |
| Figura 6.  | Puentes de hidrogeno entre las cadenas de celulosa [2].....  | 35 |
| Figura 7.  | Movimiento de las cadenas celulósicas (a) debido a la formación de nuevos puentes de higrógeno. [2].....   | 35 |
| Figura 8.  | Reacción de DMDHEU (A) con celulosa y el resultado de la celulosa entrecruzada. [27]   | 40 |
| Figura 9.  | Reacción de esterificación entre la celulosa y el ácido policarboxílico BTCA mediante la formación de anhídridos cíclicos intermedios.....   | 44 |
| Figura 10. | Reacción de esterificación del ácido policarboxílico y la celulosa en presencia del catalizador $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ [27, 70, 80] .....   | 45 |
| Figura 11. | Estructura química del ácido cítrico .....   | 45 |
| Figura 12. | Estructura química del ácido 1,2,3,4-butanetetracarboxílico.....   | 47 |
| Figura 13. | Reacción entre los grupos hidroxilos de la celulosa con el ácido BTCA en ciertas condiciones.[65] .....  | 50 |
| Figura 14. | Estructura química del ácido maleico .....   | 51 |
| Figura 15. | Estructura química del ácido succínico .....   | 52 |
| Figura 16. | Espectro de radiación magnética y radiación ultravioleta [156].....  | 59 |
| Figura 17. | Diferentes estructuras de los silicatos [184] .....  | 66 |
| Figura 18. | Representación esquemática de la capa tetraédrica (imagen superior) y de la capa octaédrica (imagen inferior) [188].....   | 68 |
| Figura 19. | Mecanismo de reacción de las cadenas celulósicas, entre la celulosa y el quitosano y entre la celulosa y el HTCC mediante la acción del BTCA y catalizador, todo ello a altas temperaturas [223]. .... | 74 |
| Figura 20. | Foulard horizontal empleado en la aplicación por impregnación.....   | 98 |
| Figura 21. | Secadero de infrarrojos horizontal.....  | 99 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 22. Estufa de aire forzado.....   | 99  |
| Figura 23. Cortador probetas, determinación del gramaje .....  | 103 |
| Figura 24. Espectrofotómetro de reflexión MINOLTA 3600d .....  | 104 |
| Figura 25. Recta de calibrado a 640 nm.....  | 108 |
| Figura 26. Espectrofotómetro modelo Genesys 10 UV .....  | 108 |
| Figura 27. Espectrómetro.....  | 110 |
| Figura 28. Aparato descrito por norma para la determinación de la rigidez a la flexión de un tejido  | 111 |
| Figura 29. Dinamómetro Zwick/Roel Z005 .....   | 113 |
| Figura 30. Microscopio electrónico de barrido Phenom Microscope (FEI Company).....   | 115 |
| Figura 31. Sputter Coater EMITECH mod. SC7620 .....  | 116 |
| Figura 32. Imagen del Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) del Servicio de Microscopía de la UPV .....                   | 117 |
| Figura 33. Microscopio electrónico Campus de Vera .....  | 119 |
| Figura 34. Linitest, realización lavados.....  | 120 |
| Figura 35. Estufa aire forzado, ensayos resistencia al lavado.....   | 121 |
| Figura 36. Lámpara y tubos de radiación ultravioleta A y B .....   | 123 |
| Figura 37. Lámpara utilizada para la medición del UV A y B con su correspondiente detector.  | 124 |
| Figura 38. Iómetro COM-3200Pro .....   | 126 |
| Figura 39. Diagrama general métodos y técnicas instrumentales utilizados durante la investigación.....   | 128 |
| Figura 40. Representación gráfica del Índice de blancura (CIE) de los tejidos tratados con distintos ácidos después del secado.....                | 134 |
| Figura 41. Representación gráfica de la evolución del índice de blancura respecto la temperatura empleada en el proceso de curado.....             | 135 |
| Figura 42. Representación gráfica de la evolución del índice de blancura respecto la temperatura empleada en el proceso de curado (140-200°C)..... | 136 |
| Figura 43. Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos carboxílicos con y sin catalizador y distintas concentraciones. ....    | 139 |



|   |     |
|---|-----|
| Figura 44. Influencia de la temperatura de curado en el Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos carboxílico con y sin catalizador utilizando 4 g/L ácido y 2 g/L catalizador .....                    | 140 |
| Figura 45. Influencia de la temperatura de curado en el Índice de blanco de las muestras tratadas con diferentes ácidos carboxílico con y sin catalizador utilizando 8 g/L ácido y 4 g/L catalizador .....                    | 141 |
| Figura 46. Disoluciones patrón analizadas para obtener la recta de calibrado .....  | 142 |
| Figura 47. Recta de calibrado del azul de metileno a 640 nm.....  | 143 |
| Figura 48. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) tejido de algodón sin tratar (Co-115) .....   | 146 |
| Figura 49. Espectros FTIR del tejido Co-115 y tejidos tratados con distintos ácidos AC, AS, BTCA a 8 g/L.....   | 147 |
| Figura 50. Grupos carboxilo libres por cada 100 g de tejido tratado con distintas concentraciones de BTCA y temperatura de curado. ....   | 154 |
| Figura 51. Espectro FTIR de las muestras tratadas a distintas concentraciones al ser curadas a 160°C, muestra tratada con 80 g/L de BTCA y 40 g/L de $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ sin curar y muestra de algodón sin tratar..... | 155 |
| Figura 52. Relación del grado de entrecruzamiento según concentración utilizada.....  | 156 |
| Figura 53. Comparación de distintas concentraciones de ácido, la muestra tratada sin curar y el tejido sin tratar mediante el ratio de las 1729/1317.....   | 158 |
| Figura 54. Rigidez a la flexión (Norma UNE 40392-79). Comparación de resultados según concentración de ácido utilizado. ....  | 159 |
| Figura 55. Capacidad al desarrugado (Norma UNE 22313:1993). Comparación de resultados según concentración de ácido utilizado. ....  | 160 |
| Figura 56. Espectros FTIR tejidos Co-115 y Co-210 .....   | 163 |
| Figura 57. Representación gráfica de la rigidez a la flexión de tejidos con distintos gramaje tratados y sin tratar.....  | 166 |
| Figura 58. Estructura química del Fixapret CL .....   | 169 |
| Figura 59. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de Fixapret CL y $\text{MgCl}_2$ .....  | 170 |
| Figura 60. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de BTCA y $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .....   | 172 |

- Figura 61. Tendencia creciente del ratio 1729/1317 del tratamiento con BTCA y Fixapret CL utilizando distintas formulaciones..... 173
- Figura 62. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L Fixapret CL y 16 g/L catalizador con y sin neutralizado ..... 175
- Figura 63. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L Fixapret CL y 16 g/L catalizador con y sin neutralizado. Espectro FTIR 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  ..... 176
- Figura 64. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador con y sin neutralizado ..... 177
- Figura 65. Espectro FTIR del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador con y sin neutralizado. Espectro FTIR 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  ..... 178
- Figura 66. Representación de la evolución de los ratios 1729/1317 y 1579/1317 al aumentar la concentración de BTCA y catalizador en el baño de aplicación. .... 180
- Figura 67. Grupos carboxilo (mmol/100 g de tejido) según agente de entrecruzamiento y formulación utilizada..... 182
- Figura 68. Resistencia a la tracción de los tejidos tratados con BTCA y Fixapret CL con sus correspondientes catalizadores utilizando distintas concentraciones en el baño de aplicación  
185
- Figura 69. Microfotografías micropartículas TPB3 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 5000 aumentos..... 190
- Figura 70. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra TPB3 mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b) .. 191
- Figura 71. Microfotografías micropartículas TPB30 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 5000 aumentos..... 193
- Figura 72. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra TPB30 mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b) .. 194
- Figura 73. Microfotografías micropartículas MKSF obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 500 aumentos y b) a 2000 aumentos..... 196
- Figura 74. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra MKSF mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b) .. 197
- Figura 75. Microfotografías micropartículas MK10 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 2000 aumentos..... 198
- Figura 76. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra MK10 mostrando las partículas analizadas (a) y los correspondientes análisis EDX de la partícula analizada (b) .. 199

|   |     |
|---|-----|
| Figura 77. Microfotografías micropartículas MK10 obtenidas mediante microscopía FESEM. a) a 1000 aumentos y b) a 10.000 aumentos.....   | 201 |
| Figura 78. Micrografía de electrones retrodispersados de la muestra $\text{TiO}_2$ mostrando las partículas analizadas (a) y el correspondiente análisis EDX (b).....   | 202 |
| Figura 79. Imágenes SEM del tejido Co-210 a 1000 aumentos (a) sin tratar, (b) y (c) tratado 2 g/L $\text{TiO}_2$ ; (b) mediante impregnación (c) mediante pulverizado .....   | 206 |
| Figura 80. Imágenes SEM tomadas con electrones retrodispersados de los tejidos tratados con $\text{TiO}_2$ (2 g/L). a y b) mediante pulverizado; c y d) mediante foulardado; a y c) después del tratamiento; b y d) después de 5 ciclos de lavado. ....   | 208 |
| Figura 81. Espectros EDX de los tejidos tratados con $\text{TiO}_2$ (2 g/L). a y b) mediante pulverizado; c y d) mediante fulardado; a y c) después del tratamiento; b y d) después de 5 ciclos de lavado.....  | 209 |
| Figura 82. Representación del % de peso Ti presente en los tejidos tratados mediante pulverizado e impregnación y después de someterlos a 5 ciclos de lavado.....   | 210 |
| Figura 83. Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con MK10 a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado .....          | 215 |
| Figura 84. Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con MKSF a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado.....           | 216 |
| Figura 85. Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con TPB3 a, b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado .....         | 218 |
| Figura 86. Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con TPB30 a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado.....          | 219 |
| Figura 87. Microfotografías a 1000 aumentos de tejido de algodón tratado con $\text{TiO}_2$ a,b) sin ligante c, d) resina acrílica como ligante, e, f) BTCA como ligante ; a, c, e) después del tratamiento, b, d, f) después de 10 ciclos de lavado..... | 220 |
| Figura 88. % Peso (Si/O) de las muestras tratadas con partículas de silicio y sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado.....  | 223 |
| Figura 89. % Peso (Ti/O) de las muestras tratadas con nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado .....  | 224 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 90. % de pérdida de micro y nanopartículas después de 10 ciclos de lavado al utilizar BTCA y resina acrílica como ligante .....   | 226 |
| Figura 91. Tejido de algodón tratado con 2 g/L de $\text{TiO}_2$ y 5 g/L de resina.....  | 227 |
| Figura 92. Media de los iones negativos/cc cuantificados durante 15 min del tejido tratado con distintas micro y nanopartículas utilizando resina acrílica y BTCA como agente de ligante.... | 231 |
| Figura 93. Microfotografía SEM, tejido de algodón tratado con MKSF y resina acrílica.....  | 233 |
| Figura 94. Iones negativos/cc cuantificados durante los 15 minutos de ensayo de los tejidos tratados con distintas partículas de silicio y BTCA.....   | 234 |
| Figura 95. Iones negativos/cc cuantificados durante los 15 minutos de ensayo del tejido "MKSF+BTCA" y "Co-210" .....   | 235 |
| Figura 96. UPF resultante para cada una de las muestras ensayadas. ....  | 238 |

## 2. Listado tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1.- Importantes características de los primeros agentes de entrecruzamiento[18, 48-50]   | 42  |
| Tabla 2.- Concentración típica de los iones por $\text{cm}^3$ en el aire dependiendo de la ubicación geográfica y las condiciones del clima [145]. | 58  |
| Tabla 3.- Acabados textiles mediante la incorporación de micro y nanopartículas  | 64  |
| Tabla 4.- Clasificación general de arcillas. [186]   | 69  |
| Tabla 5.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA)   | 89  |
| Tabla 6.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido Succínico   | 90  |
| Tabla 7.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido Cítrico   | 91  |
| Tabla 8.- Datos obtenidos de la ficha técnica del producto Ácido Maleico   | 92  |
| Tabla 9.- Datos obtenidos de la ficha técnica de Fixapret CL   | 93  |
| Tabla 10.- Características y referencias tejidos   | 94  |
| Tabla 11.- Características generales de las micro y nanopartículas utilizadas  | 96  |
| Tabla 12.- Formulación del baño de aplicación y temperatura de curado o polimerización utilizados en cada uno de los estudios.                     | 100 |
| Tabla 13.- Formulación y condiciones empleadas para el estudio de la influencia del ácido policarboxílico utilizado.                               | 133 |
| Tabla 14.- Formulación de los baños de aplicación y condiciones de aplicación para estudiar la influencia del catalizador.                         | 138 |
| Tabla 15.- Formulación y procedimiento de entrecruzamiento de las muestras a ensayar mediante el método azul de metileno.                          | 143 |
| Tabla 16.- Datos obtenidos a partir de la recta de calibrado   | 144 |
| Tabla 17.- Grupos carboxilo libres obtenidos mediante el método azul de metileno.  | 144 |
| Tabla 18.- Resultados ratio 1729/1317 para cada una de las muestras ensayadas mediante FTIR  | 148 |
| Tabla 19.- Composición baños de producto y temperatura de curado aplicada  | 151 |
| Tabla 20.- Resultados obtenidos a partir del método azul de metileno   | 153 |
| Tabla 21.- Ratio 1729/1317 obtenido utilizando distintas concentraciones de ácido BTCA.  | 156 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 22.- Ratio 1729/1317 del tejido de algodón sin tratar y tratado a 80 g/L BTCA curado y sin curar  | 157 |
| Tabla 23.- Ratio 1729/1317 de los tejidos Co-115 y Co-210 tratados y sin tratar   | 164 |
| Tabla 24.- Rigidez a la flexión de tejidos con distintos gramaje tratados y sin tratar  | 165 |
| Tabla 25.- Formulación baños para el tratamiento del tejido de algodón con distintos agentes de entrecruzamiento  | 167 |
| Tabla 26.- Ratio 1729/1317 del tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de Fixapret CL y $MgCl_2$   | 171 |
| Tabla 27.- Ratio 1729/1317 tejido Co-210 sin tratar y tratado con distintas concentraciones de BTCA y $NaH_2PO_2$   | 173 |
| Tabla 28.- Ratio 1729/1317 y 1579/1317 del tejido Co-210 sin tratar y tratado con 80g/L BTCA y 40 g/L catalizador con y sin neutralizado.   | 179 |
| Tabla 29.- Ratio 1729/1317 y 1579/1317 para las muestras tratadas a distintas concentraciones de ácido BTCA y catalizador curadas y posteriormente neutralizadas con NaOH   | 180 |
| Tabla 30.- Resistencia a la tracción de los tejidos tratados con BTCA y Fixapret CL con sus correspondientes catalizadores utilizando distintas concentraciones en el baño de aplicación                          | 184 |
| Tabla 31.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 69 correspondientes a la muestra TPB3 (valores expresados en % en peso).   | 192 |
| Tabla 32.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 72 correspondientes a la muestra TPB30 (valores expresados en % en peso).  | 194 |
| Tabla 33.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 74 correspondientes a la muestra MKSF (valores expresados en % en peso).   | 197 |
| Tabla 34.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 76 correspondientes a la muestra MK10 (valores expresados en % en peso).   | 200 |
| Tabla 35.- Análisis elemental EDX sobre la partícula mostrada en la figura 78 correspondientes a la muestra $TiO_2$ (valores expresados en % en peso).  | 202 |
| Tabla 36.- % de peso de titanio presente en los tejidos tratados mediante pulverizado e impregnación y posteriormente sometidos a 5 ciclos de lavado, comparando los resultados con la muestra sin tratar Co-210. | 210 |
| Tabla 37.- Formulación baños de aplicación y referencia de las muestras tratadas  | 213 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 38.- Condiciones procedimiento de aplicación .....   | 213 |
| Tabla 39.- % peso Si de las muestras tratadas con partículas de silicio sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado.....   | 222 |
| Tabla 40.- % Peso Ti de las muestras tratadas con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y sometidas a 5 y 10 ciclos de lavado.....  | 222 |
| Tabla 41.- % pérdida de micro y nanopartículas después de someter al tejido tratado con distintas formulaciones a 5 y 10 ciclos de lavado de forma continuada.....                           | 225 |
| Tabla 42.- Media de los iones negativos/cc cuantificados durante 15 min del tejido sin tratar y tratado con resina acrílica y BTCA.....  | 230 |
| Tabla 43.- Media de los iones negativos/cc cuantificados durante 15 min del tejido tratado con distintas micro y nanopartículas utilizando resina acrílica y BTCA como agente de ligante.... | 230 |
| Tabla 44.- Irradiancias obtenidas utilizando UVA y UVB en cada uno de las muestras ensayadas y el correspondiente UPF resultante.....  | 237 |