



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera

Aplicación de métodos de electro-generación de cloro activo y H_2O_2 al blanqueo de tejidos de algodón.

Memoria presentada para aspirar al grado de
DOCTOR POR LA UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
con MENCIÓN DE DOCTOR INTERNACIONAL

Felipe Nicolás Vitero Pérez

Directores del trabajo:

César Quijada Tomás	Pablo Monllor Pérez
Prof. Titular Universidad	Prof. Titular Universidad

Alcoy, 9 de noviembre de 2018

César Quijada Tomás, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera y Pablo Monllor Pérez, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, ambos de la Universitat Politècnica de València.

CERTIFICAN QUE:

Que el trabajo titulado " Aplicación de métodos de electro-generación de cloro activo y H_2O_2 al blanqueo de tejidos de algodón" presentado por el graduado D.Felipe Nicolás Vitero Pérez para aspirar al Grado de Doctor, realizado en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universitat Politècnica de València, bajo nuestra dirección, reúne a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que así conste se firma el presente certificado en Alcoy, a 9 de noviembre de 2018.

César Quijada Tomás
Prof. Titular Universidad

Pablo Monllor Pérez
Prof. Titular Universidad

Lo importante no es conseguir metas, sino tener sueños

Kilian Jornet

*Whatever you can do or dream you can, begin it;
Boldness has genius, power and magic in it.*

“Faust”

Johann Wolfgang von Goethe

Agradecimientos

Quisiera comenzar esta serie de agradecimientos nombrando a Emilia Morallón, probablemente sin ella esto no hubiera sido posible, en un momento en el que estaba perdido me encontré con ella, y gracias al ambiente que ella y el Grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros (GEPE) tenían, decidí embarcarme en esta aventura.

Por supuesto, el siguiente agradecimiento va hacia César Quijada, por toda la paciencia que me ha tenido, tanto en explicarme conceptos no vistos por mí anteriormente como por aguantar lo insoportable que puedo ser. De esto último puede dar constancia Javier Medina, gran parte de este trabajo es gracias a su gran ayuda.

Quisiera acordarme en este punto de Ana, gracias a este trabajo la pude conocer.

A mi familia por su ayuda, su comprensión y por el apoyo recibido.

Durante este periodo he conocido y compartido con muchas personas, de tod@s guardo con especial cariño muchos recuerdos, dado que tod@s me han aportado algo.

Quisiera recordar a mis compañer@s de despacho en fase I. Mención especial para el grupo ASCO. Mencionar como no, a l@s compañer@s del GEPE ubicados en Fase II a los que alguna vez iba a “tomarles” prestado algo. Por supuesto también mencionar a los compañeros ubicados en la planta piloto, lugar último en el que estuve para escribir parte de estas líneas. Y cómo no agradecer a Rubén, Ana y Aitana la ayuda con el resumen en valenciano de esta Tesis Doctoral.

De la Universitat Politècnica de València agrair les ajudes rebudes per Pablo Monllor sempre que he estat per allà. També l'ajuda que he rebut per part de Mariles i com no les xerrades i el treball realitzat juntament amb Eva i amb Manolo.

Great thanks to Mehmet Oturan and Nihal Oturan for them help during my stay at the Université Paris-Est Marne-la-Vallée. Remember Soliu for his initial help, Esra for his questions and Jean-Baptiste for his comments.

Quisiera terminar estos agradecimientos con la frase que Ramón Trecet terminaba el programa ‘Diálogos3’ que decía: “Buscad la belleza que es lo único que merece la pena en este mundo”. Sin duda este trabajo ha ayudado a encontrarla...

RESUMEN

Previamente al ennoblecimiento textil, los tejidos de algodón son sometidos a procesos de preparación (desencolado, descrudado y blanqueo) que consiguen la eliminación de impurezas presentes en la superficie de la fibra. El presente trabajo aborda el estudio del proceso de blanqueo de tejidos de algodón crudo y descrudado, por medio de técnicas electroquímicas. Para ello se han empleado metodologías basadas en la electro-oxidación indirecta, concretamente la electro-generación de cloro activo (o electrocloración) o de H_2O_2 (a veces denominados electro-peroxidación) en ausencia o presencia de catalizadores de hierro (proceso electro-Fenton). En estos métodos, el agente blanqueante se forma por electrolisis de precursores inocuos (cloruro en el caso de la electro-cloración y oxígeno disuelto en el caso del H_2O_2), evitando el transporte, almacenaje y manipulación de sustancias peligrosas e inestables, lo que contribuye a mejorar el control, reproducibilidad y seguridad del proceso.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el estudio de la influencia de diferentes variables de electrolisis en la evolución del grado de blanco, con el fin de determinar el conjunto de condiciones operacionales más adecuado para obtener un grado de blanco aceptable, considerando además las modificaciones de la estructura y composición química

superficial, de la resistencia mecánica de los tejidos y el daño químico de las fibras. Estas propiedades se han analizado mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), microscopio electrónico de barrido (SEM), ensayos de tracción y medida del grado de polimerización.

Las condiciones de operación adecuadas para obtener un grado de blanco, WI_{CIE} , superior a 70 mediante electrocloración son: celda no dividida con ánodo DSA (malla $Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2$) y cátodo de acero inoxidable, baño electrolítico de $NaCl$ de concentración $\sim 2\%$ w/w (20 g/L), temperatura ambiente y presencia de humectante (200 $\mu\text{g/L}$), en el intervalo de relaciones de baño estudiadas (1/400-1/100). Estos resultados se obtiene con tiempos de electrolisis de 120 minutos en celdas de configuración 'in situ' operando a corriente de 0.5 A (consumo eléctrico 3.27 Wh) o en celdas de configuración 'ex situ' operando a 1.0 A (consumo eléctrico 7.89 Wh). En todos los casos el pH del baño se autoajusta en un intervalo comprendido entre 9.0-9.7.

Con la configuración 'ex situ' es posible utilizar el mismo baño electrolítico para blanquear lotes sucesivos de tejido de forma óptima, habiéndose conseguido hasta en 6 lotes de tejido grados de blanco semejantes para todas las muestras.

Además en estas condiciones, una vez alcanzada una concentración de cloro activo próxima a la estacionaria, es posible proseguir el proceso de blanqueo reduciendo la corriente aplicada o incluso interrumpiéndola, lo que permite consumos eléctricos específicos más reducidos. Los tratamientos por lotes con reutilización de electrolito reducen de forma sustancial la cantidad de materia orgánica liberada por unidad de masa de tejido tratado, probablemente debido a que la celda electroquímica puede funcionar como reactor para la eliminación de materia orgánica (combustión electroquímica)

Cuando se parte de tejidos descrudados previamente, la velocidad de blanqueo aumenta cuando se trabaja en tiempos de electrolisis inferiores a 120 min, y el grado de blanco máximo se aproxima 80, sin necesidad de adición de humectante.

De la morfología de los tejidos, la microscopía SEM no revela alteraciones significativas tras los tratamientos de blanqueo mediante electro-generación de cloro activo. Los ensayos de XPS revelan que la relación O/C va aumentando con la duración de la electrólisis. Esto es debido a la oxidación/eliminación de impurezas no celulósicas y fenómenos de oxidación superficial, que implican un aumento de la concentración relativa de grupos funcionales de tipo C–O y C–OH. En el tratamiento ‘ex situ’, el índice

O/C aumenta linealmente con el tiempo de proceso. En el tratamiento 'in situ' se observa un aumento brusco de la relación O/C en las fases tempranas de electrolisis y una evolución lineal posterior similar al tratamiento 'ex situ'. El índice O/C es semejante al medido en tejido blanqueados químicos con lejía y sensiblemente inferior al alcanzado en los procesos de descrudado alcalino o blanqueo químico con peróxido.

El FTIR ATR confirma que el tratamiento de electrocloración implica la eliminación de constituyentes de ceras y grasas de la superficie de las fibras de algodón, material protéico y posiblemente parte de sustancias pécticas y hemicelulosas. El cociente entre la intensidad de la banda de OH asociada al sistema de puente de hidrógeno y la intensidad de la banda de tensión C-H experimenta un aumento similar a la relación O/C determinada por XPS. No se ha logrado identificar ningún pico de fotoemisión o banda vibracional que sirva como diagnóstico del contenido de materia coloreada, ni se ha logrado establecer una correlación clara entre el aumento del grado de blanco del tejido y el cambio de los parámetros cuantitativos relativos a la composición superficial de los tejidos de algodón.

De los resultados de tracción, se observa que el blanqueo mediante electro-generación de cloro activo permite alcanzar grados de blanco óptimos sin comprometer seriamente las

propiedades mecánicas del tejido, aunque sí produce un cierto acortamiento de las cadenas de celulosa. El deterioro de las fibras es inferior al observado al tratamiento equivalente de blanqueo químico con hipoclorito y comparable al obtenido mediante el blanqueo químico con peróxido de hidrógeno.

ABSTRACT

Prior to the textile finishing, cotton fabrics are subjected to preparation processes (desizing, scouring and bleaching) in order to remove noncellulosic impurities present on the fiber surface. The present work deals with the study of the bleaching process of raw and scoured cotton fabrics by means of electrochemical techniques. To this end, methodologies based on indirect electro-oxidation have been used, namely the electro-generation of active chlorine (or electro-chlorination) or H_2O_2 (sometimes called electro-peroxidation) in the absence or presence of iron catalysts (electro-Fenton process). In these methods, the bleaching agent is formed by electrolysis of harmless precursors (chloride in the case of electro-chlorination and dissolved oxygen in the case of H_2O_2), thus avoiding the transport, storage and handling of hazardous and unstable substances, which contributes to improve the control, reproducibility and safety of the process.

The main objective of this Doctoral Thesis is the study of the influence of different electrolysis variables on the evolution of the whiteness index, in order to determine the most suitable set of operational conditions to obtain an acceptable whiteness index, considering also the modifications of the structure and chemical composition of the surface, of the mechanical resistance of the cotton fabrics and the chemical

damage of the fibers. These properties have been analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance accessory (ATR-FTIR), scanning electron microscope (SEM), tensile tests and degree of polymerization.

The operating conditions suitable for obtaining a whiteness index, WI_{CIE} , greater than 70 by electro-chlorination are: undivided cell with DSA anode (Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ mesh) and stainless steel cathode, ~ 2% w/w (20 g/L) NaCl electrolytic bath, room temperature and presence of wetting agent (200 µg/L), in the range of liquor ratios studied (1/400-1/100). These results are obtained at electrolysis times of 120 minutes with 'in situ' cell configurations operating at 0.5 A current (power consumption of 3.27 Wh) or with 'ex situ' cell configuration operating at 1.0 A (power consumption of 7.89 Wh) . In all cases the pH of the bath self-adjusts in a range between 9.0-9.7.

When using 'ex situ' configurations, it is possible to work in batchwise mode by using the same electrolytic bath. Up to 6 consecutive samples of textile cotton fabrics were bleached in an optimal way to achieve similar whiteness indexes. Furthermore, once the active chlorine level is close to the stationary concentration, the bleaching process can still be successfully continued at lowered applied current or even by

interrupting it, which allows for lower specific electricity consumption. Batch treatments with electrolyte reuse substantially reduce the amount of organic matter released per unit mass of textile cotton fabric treated, probably because the electrochemical cell can function as a reactor for the removal of organic matter (electrochemical combustion).

When processing pre-scoured textile fabric, the bleaching speed increases within the first 120 min of electrolysis, and the maximum whiteness index approaches 80, without the need for the addition of wetting agent.

As to the morphology of the textile cotton fabric, SEM microscopy reveals no significant modifications after the bleaching treatments by electro-generation of active chlorine. The XPS tests reveal that the O/C ratio increases with the duration of electrolysis. This is attributed to the oxidation/elimination of non-cellulosic impurities and superficial oxidation phenomena, which involve an increase in the relative concentration C-O and C-OH functional groups. In the 'ex situ' treatment, the O/C index increases linearly with the process time. In the 'in situ' treatment an abrupt increase in the O/C ratio in the early stages of electrolysis and a subsequent linear evolution similar to the 'ex situ' treatment are observed. The O/C index is similar to that measured in cotton fabrics treated with bleach, but it is

significantly lower than those achieved in alkaline scouring or peroxide chemical bleaching processes.

The ATR-FTIR confirms that the electro-chlorination treatment involves the elimination of constituents of waxes and fats from the surface of cotton fibers, together with proteins and possibly part of pectic and hemicellulosic substances. The ratio of the OH stretching intensity associated with the cellulose hydrogen-bonding system to the C-H stretching intensity undergoes an increase similar to the O/C ratio as determined by XPS. We could not find any photoemission peak or vibrational band as a diagnostic signal of the content of colored matter; nor has it been possible to establish a clear correlation between the increase in the whiteness index of the bleached cotton fabrics and the change in the quantitative parameters relative to their surface composition.

From the tensile tests, it follows that bleaching by means of electro-generation of active chlorine allows reaching optimum whiteness index without seriously compromising the mechanical properties of the textile fabric, although it does produce shortening of the cellulose chains to some extent. The deterioration of the fibers is lower than that observed after the equivalent treatment of chemical bleaching with hypochlorite and is comparable to that obtained by chemical bleaching with hydrogen peroxide.

RESUM

Previ al ennobliment tèxtil, els teixits de cotó són sotmesos a processos de preparació (desencolat, descruat i blanqueig) que aconseguen l'eliminació de les impureses presents a la superfície de la fibra. Aquest treball aborda l'estudi del procés de blanqueig de teixits de cotó cru y descruat, mitjançant tècniques electroquímiques. Per a açò s'han emprat metodologies basades en la electro-oxidació indirecta, concretament la electro-generació de clor actiu (O electrocloració) o de H_2O_2 (de vegades anomenada electroperoxidació) en absència o presència de catalitzadors de ferro (procés electro-Fenton). En aquests mètodes, l'agent blanquejant es forma per l'electròlisi de precursors innocuos (clorur en el cas de l'electro-cloració i oxigen dissolt en el cas del H_2O_2), evitant el transport, emmagatzematge i manipulació de substàncies perilloses i inestables, el que contribueix a millorar el control, reproduïbilitat i seguretat del procés.

L'objectiu principal d'aquesta Tesi Doctoral és l'estudi de la influència de diferents variables d'electròlisi en l'evolució del grau de blanc, amb el fi de determinar el conjunt de condicions operacionals més adequat per a obtenir un grau de blanc acceptable, considerant-se amés les modificacions de l'estructura i composició química superficial, de la resistència mecànica dels teixits, i del dany químic de les

fibres. Aquestes propietats s'han analitzat mitjançant espectroscòpia de fotoelectrons emesos per rajos X (XPS), espectroscòpia infraroja b transformada de Fourier amb accessori de reflectància total atenuada (FTIR-ATR), microscopi electrònic d'escombrat (SEM), assajos de tracció i mesura del grau de polimerització.

Les condicions d'operació adequades per a obtenir un grau de blanc, WI_{CIE} , superior a 70 mitjançant electro-cloració son: cel·la no dividida amb ànode DSA (malla $Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2$) i càtode d'acer inoxidable, bany electrolític de NaCl de concentració ~ 2 % w/w (20 g/L), temperatura ambient y presència d'humectant (200 ìg/L), al interval de relacions de bany estudiades (1/400-1/100). Aquests resultats s'obtenen amb temps d'electròlisi de 120 minuts en cel·les de configuració 'in situ' operant a corrent de 0.5 A (consum elèctric 3.27 Wh) o en cel·les de configuració 'ex situ' operant a 1.0 A (consum elèctric 7.89 Wh). En tots els casos el pH del bany s'autoajusta a un interval comprès entre 9.0-9.7.

Amb la configuració 'ex situ' es possible utilitzar el mateix bany electrolític per a blanquejar lots successius de teixit de forma òptima, aconseguint-se fins a 6 lots de teixit graus de blanc semblants per a totes les mostres. A més a més amb aquestes condicions, una vegada assolida una concentració de clor actiu pròxima a la estacionària, es possible prosseguir amb el procés de blanqueig reduint la corrent aplicada o

interrompre-la, permetent consums elèctrics específics més reduïts. Els tractaments per lots amb reutilització d'electròlit redueixen de forma substancial la quantitat de matèria orgànica alliberada per unitat de massa de teixit tractat, probablement per que la cel·la electroquímica pot funcionar com a reactor per a l'eliminació de matèria orgànica (combustió electroquímica).

Quan de partida s'utilitzen teixits descruats prèviament, la velocitat de blanqueig augmenta quan es treballa amb temps d'electròlisi inferiors a 120 min, i el grau de blanqueig màxim s'aproxima a 80, sense necessitat d'addició d'humectant.

De la morfologia dels teixits, la microscòpia SEM no revela alteracions significatives després dels tractaments de blanqueig mitjançant electró-generació de clor actiu. Els assajos de XPS revelen que la relació O/C va augmentant amb la durada de l'electròlisi. Aquest fet es deu a la oxidació/eliminació de impureses no cel·lulòsiques i fenòmens d'oxidació superficial, que impliquen un augment de la concentració relativa de grups funcionals del tipus C-O i C-OH. Al tractament 'ex situ', l'índex O/C augmenta linealment amb el temps de procés. Al tractament 'in situ' s'observa un augment brusc de la relació O/C a les fases primerenques de l'electròlisi i una evolució lineal posterior similar al tractament 'ex situ'. L'índex O/C es semblant al

mesurat a teixits blanquejats químicament amb lleixiu i sensiblement inferior a l'assolit als processos de descruat alcalí o blanqueig químic amb peròxid.

El FTIR ATR confirma que el tractament d'electro-cloració implica l'eliminació de constituents de ceres i greixos de la superfície de les fibres de cotó, material proteic i possiblement part de substàncies pèctiques i hemicel·luloses. El quocient entre la intensitat de la banda OH associada al sistema pont d'hidrogen i la intensitat de la banda de tensió C-H experimenta un augment similar a la relació O/C determinada per XPS. No s'ha aconseguit identificar cap pic de fotoemissió o banda vibracional que serveixi com a diagnòstic del contingut de matèria acolorida, ni s'ha aconseguit establir una correlació clara entre l'augment del grau de blanc del teixit i el canvi dels paràmetres quantitativs relatius a la composició superficial dels teixits de cotó.

Dels resultats de tracció, s'observa que el blanqueig mitjançant electrò-generació de clor actiu permet assolir graus de blanc òptims sense comprometre seriosament les propietats mecàniques del teixit, encara que si produeix un cert escurçament de les cadenes de cel·lulosa. El deteriorament de les fibres es inferior a l'observat amb el tractament equivalent de blanqueig químic amb hipoclorit i

comparable al obtingut mitjançant el blanqueig químic amb peròxid de hidrogen.

Tabla Abreviaturas

% w/w	Porcentaje masa soluto por masa de disolución
AOPs	(Advanced oxidation processes) Métodos de oxidación avanzada de contaminantes
AOX	(Adsorbable Organic Halides) Compuestos orgánicos halogenados adsorbibles
ATR	(Attenuated total reflection) Reflectancia total atenuada
BDD	(Bored doped diamond) Electrodos de diamante dopados con boro
CE	(Counter electrode) Contra electrodo
CIE	(Commission internationale de l'éclairage) Comisión Internacional de la Iluminación
CIER	Reacción de evolución de cloro
COT	Véase TOC
CUEN	Disolución alcalina de cuprietilendiamina
CV	(Cyclic voltammetry) Voltamperometría cíclica
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno al 5 día
DP	(Degree of polymerization) Grado de polimerización
DPD	Método fotométrico de dietil-p-fenilendiamina
DQO	Demanda química de oxígeno
DSA®	(Dimensionally Stable Anodes) Ánodo dimensionalmente estable

Tabla Abreviaturas

EDS	(Energy- dispersive X-ray spectroscopy) Espectrómetro de dispersión de energía de rayos X
EOX	(Extractable Organic Halides) Compuestos orgánicos halogenados extraíbles
FTIR	(Fourier-transform infrared spectroscopy) Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
FTIR- ATR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada
GDE	Electrodo de difusión de gas
IR	Infrarrojo
IC	(Inorganic Carbon) Carbono inorgánico
LSV	(Linear sweep voltammetry) Voltamperometría de barrido lineal
KHP	Hidrogenoftalato de potasio
PTFE	(Polytetrafluoroethylene) Politetrafluoroetileno o Teflón
PVC	Policloruro de vinilo
REF	Electrodo de referencia
ROS	(Reactive oxygen species) Especies de oxígeno reactivas
RVC	(Reticulated vitreous carbon) Electrodo de carbon vitreo reticulado
SEM	(Scanning electron microscope) Microscopio electrónico de barrido
TC	(Total Carbon) Carbono total
TOC	(Total Organic Carbon) Carbono orgánico total

UV	Ultravioleta
WI _{CIE}	(Whiteness Index) Grado de blanco
WE	Electrodo de trabajo
SCI	Componente especular incluida
SCE	Componente especular excluida
UHV	Ultra-alto vacío
XPS	(X-ray_photoelectron_spectroscopy) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Índice General

Preámbulo

1	Introducción.....	1
2	Estructura de la tesis.....	6
3	Referencias	9

Capítulo 1. Introducción

1	El algodón.....	12
1.1	Introducción.....	12
1.2	Historia	12
1.3	La planta del algodón.....	14
1.4	Morfología de la fibra	16
1.5	Propiedades físicas del algodón.....	22
1.6	Estructura y composición química del algodón.	23
1.7	Procesado de tejidos de algodón.	33
2	Origen del color y su medida	36
3	Blanqueo del algodón. Situación actual y futuro.....	39
3.1	Blanqueo con hipoclorito sódico.....	40
3.1.1	Química del hipoclorito sódico en disolución acuosa.	40
3.1.1	Acción blanqueante	46
3.1.2	Degradación de las fibras de celulosa.....	48
3.1.3	Procesos industriales de blanqueo con hipoclorito	49
3.2	Blanqueo con peróxido de hidrógeno.....	50

3.2.1	Química del peróxido de hidrógeno en disolución acuosa.....	52
3.2.2	Acción blanqueante del peróxido de hidrógeno.....	55
3.2.3	Degradación de las fibras de celulosa.....	58
3.2.4	Procesos industriales de blanqueo con peróxido ...	60
3.3	Alternativas a los procesos de blanqueo convencionales	62
4	Tratamientos electroquímicos	65
5	Referencias	73

Capítulo 2. Planteamiento y objetivos de la tesis

1	Planteamiento del estudio	83
2	Objetivos	87

Capítulo 3. Métodos experimentales y técnicas de caracterización y análisis

1	Procesos electrolíticos de blanqueo	90
1.1	Celdas electroquímicas.	91
1.1.1	Celda filtro-prensa.....	91
1.1.2	Celda discontinua de tanque agitado.	98
1.2	Montaje experimental del proceso electrolítico.	99
1.3	Electrodos	105
1.3.1	Ánodos.....	106
1.3.2	Cátodos.....	109

2	Procesos químicos de pretratamiento y blanqueo convencional de tejidos	110
2.1	Descrudado con álcali en caliente	110
2.2	Blanqueo oxidativo convencional	111
3	Técnicas de caracterización	113
3.1	Técnicas electroquímicas de caracterización	113
3.1.1	Voltamperometría cíclica (CV, Cyclic voltammetry)	114
3.1.2	Voltamperometría de barrido lineal (LSV, Linear sweep voltammetry)	116
3.2	Técnicas de caracterización de tejidos y superficies..	117
3.2.1	Grado de blanco	117
3.2.2	Resistencia a tracción.....	127
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido	131
3.2.4	Microanálisis de dispersión de energía de rayos X..	133
3.2.5	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	134
3.2.6	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	136
3.2.7	Medida del grado de polimerización	142
4	Técnicas y procedimientos de análisis químico	154
4.1	Espectrofotometría UV-visible	155
4.2	Determinación de la concentración de cloro libre y total.	157
4.3	Determinación de la concentración de cloruro	159

4.4	Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno.....	164
4.5	Determinación del contenido de carbono orgánico total (TOC)	165
5	Referencias	167

Capítulo 4. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de cloro activo

1	Introducción.....	175
2	Electro-oxidación indirecta con cloro activo.....	177
3	Experimental.....	188
3.1	Material y reactivos	188
3.2	Caracterización de electrodos.....	189
3.3	Electrólisis en celda filtro prensa.....	190
3.3.1	Producción electrolítica de cloro activo en ausencia de tejido.....	190
3.3.2	Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de cloro activo.	192
4	Resultados y discusión	196
4.1	Caracterización de los electrodos	196
4.1.1	Caracterización microscópica y espectroscópica .	196
4.1.2	Caracterización electroquímica	199
4.2	Producción electrolítica de cloro activo	201
4.3	Influencia de las variables del proceso de electrocloración sobre el grado de blanco.....	214
4.3.1	Efecto del tipo de ánodo.....	215

4.3.2	Efecto de la corriente aplicada.....	216
4.3.3	Efecto de la concentración inicial de cloruro.....	218
4.3.4	Efecto del caudal de recirculación	220
4.3.5	Efecto del pH.....	221
4.3.6	Efecto de la ubicación del tejido en tratamientos ‘in situ’	225
4.3.7	Efecto de la temperatura.....	229
4.3.8	Efecto de la relación de baño.....	231
4.3.9	Efecto de la adición de humectante	233
4.3.10	Efecto del descrudado previo	237
4.4	Tratamientos por lotes con reutilización del electrolito..	240
4.4.1	Tratamiento por lotes.....	241
4.4.2	Tratamiento por lotes con interrupción de corriente	243
4.4.3	Tratamiento por lotes con escalón de corriente ..	245
4.5	Consumo eléctrico de los procesos de blanqueo electrolítico por generación de cloro activo	247
4.6	Caracterización superficial de tejidos de algodón	253
4.6.1	Caracterización mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	254
4.6.2	Análisis mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR- ATR)	281
4.6.3	Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).	299
4.7	Resistencia física de los tejidos.....	303

4.7.1	Ensayos de tracción en tejidos	305
4.7.2	Ensayos de tracción en hilos	318
4.7.3	Grado de polimerización.....	327
4.8	Aspectos medioambientales.....	332
4.8.1	Carbono orgánico total (COT).....	332
5	Conclusiones.....	335
5.1	Blanqueo mediante electrogeneración de cloro activo	335
5.2	Caracterización superficial de tejidos blanqueados ..	339
5.3	Degradación de los tejidos	344
5.4	Evolución del contenido en materia orgánica.....	346
6	Referencias	347

Capítulo 5. Blanqueo de tejidos de algodón mediante
electro-generación de peróxido de hidrógeno

1	Introducción.....	357
2	Técnicas electroquímicas de oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno.	358
2.1	Electro-oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno...	358
2.2	Electro-Fenton.....	363
3	Experimental.....	367
3.1	Reactivos, materiales y equipamiento	367
3.2	Electrolisis en celdas sin dividir.....	368
3.3	Electrolisis en celdas divididas.....	369
3.4	Blanqueo de algodón	370

3.5	Análisis de peróxido de hidrógeno y cálculo de la eficiencia en corriente	371
4	Resultados y discusión	372
4.1	Producción electroquímica de peróxido de hidrógeno.	372
4.1.1	Célula sin dividir.	372
4.1.2	Célula dividida.....	376
4.2	Blanqueo de algodón mediante electro-generación de peróxido de hidrógeno.	385
4.2.1	Celdas no divididas.....	385
4.2.2	Celdas divididas.....	386
4.3	Blanqueo de algodón mediante electro-Fenton	387
4.3.1	Célula sin dividir.	387
4.3.2	Célula dividida.....	388
4.4	Composición superficial de tejidos blanqueados mediante electro-generación de H ₂ O ₂ y electro-Fenton	389
4.5	Conclusiones	392
5	Referencias	394

Capítulo 6. Conclusiones generales

Optimum whiteness index, WI _{CIE}	400
Surface characterization of bleached cotton fabrics and degradation studies.....	402
Evolution of the organic matter load in the bleach electrolytic bath.....	404

Índice de figuras.....	407
Índice de tablas	422

Preámbulo

1 Introducción

El desarrollo de los textiles ha evolucionado de forma paralela al progreso del ser humano a lo largo de la historia: desde las formas más simples empleadas alrededor de los años 5500 AC hasta la combinación de compuestos empleados hoy en día para los textiles más sofisticados, como los trajes espaciales. Así, los materiales textiles siempre han ocupado una posición destacada en todas las civilizaciones. Por un lado, han proporcionado al ser humano el bienestar necesario para realizar su actividad diaria y, por otro lado, han sido un medio de expresar la personalidad de las personas que portan dicho tejido textil.

Entre los diferentes tipos de tejidos disponibles en la actualidad, los tejidos de algodón merecen una mención especial. Si bien la introducción de los tejidos de fibras sintéticas supuso una reducción considerable de su cuota de mercado, el algodón continúa siendo un

material textil de considerable entidad, cuyo uso viene a representar alrededor del 30% del total de tejidos (32.9%, dato de 2010 de las organizaciones “Food and Agriculture Organization of the United Nations” (FAO) e “International Cotton Advisory Committee” (ICAC)).

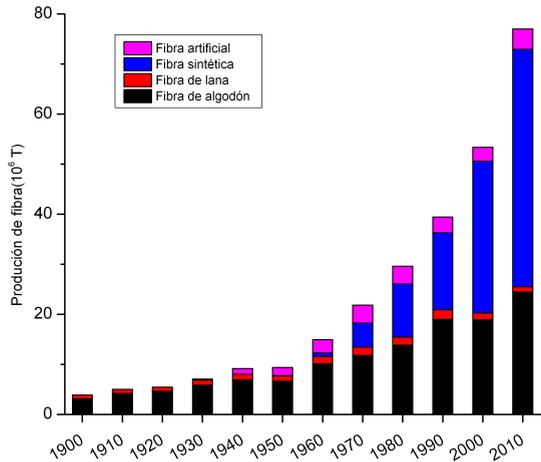


Figura 0.1. Producción mundial de fibra textil.¹

La figura 0.1 muestra la evolución de producción mundial de fibras textiles desde el año 1900. En ella se observa que en las últimas décadas se ha producido un incremento casi exponencial en la producción global de fibra textil. Hasta la aparición de las fibras sintéticas allá por 1970, el algodón fue casi la única fibra empleada. A partir de su implantación, las fibras sintéticas han experimentado un enorme incremento, mientras que las fibras de algodón han mantenido una producción estable en los últimos 30 años.

Los tejidos de algodón tienen que ser sometidos a procesos de preparación (decrudado, blanqueo y descolado) en los que se

eliminan las impurezas presentes en la superficie de la fibra, para posteriormente poder aplicar los tratamientos de ennoblecimiento del tejido y así que éste sea apto para su uso. Entre los diferentes procesos de pretratamiento destaca el blanqueo, por ser uno de los más importantes y necesarios en la etapa de acondicionamiento. Actualmente la técnica más importante utilizada es el blanqueo oxidativo, que se realiza por inmersión en soluciones de hipoclorito sódico, clorato sódico o peróxido de hidrógeno. Sin embargo estos productos son inestables lo que dificulta la reproducibilidad del proceso e impone medidas de seguridad en el almacenaje y manipulación.

En las etapas de preparación y tintura de los tejidos, así como para la limpieza de la materia prima y en muchas operaciones de lavado realizadas durante el proceso productivo, el agua se usa de forma intensiva.² En el caso de los tejidos de algodón la huella hídrica promedio global es de 10000 L/kg ³, con grandes variaciones de un país a otro (China 6000 L/kg, EE.UU 8100 L/kg, India 22,500 L/kg ⁴). El consumo de agua en la industria del algodón es aproximadamente de 30, 140, 190 y 140 L/kg para el blanqueo, teñido, estampado y acabado, respectivamente.^{2,5}

Aunque el blanqueo no consume un gran volumen de agua en comparación con otras etapas, sí que supone, en cambio, un impacto ambiental severo. En los efluentes analizados de estos tratamientos previos se observan valores elevados de COT, DQO y de DBO₅, así como la presencia de AOX en los efluentes que han sido blanqueados

por medio de cloro o derivados de este.⁶

La posición relevante de la producción de fibras de algodón en el sector textil mundial y el impacto ambiental que lleva asociado, explican el interés actual por desarrollar metodologías alternativas que sean más respetuosas con el medio ambiente y que conlleven un ahorro de energía, reactivos y recursos; es decir, tecnologías sostenibles que asuman los principios de la Química Verde. De entre las diferentes tecnologías de blanqueo alternativas propuestas en la literatura, en esta tesis abordaremos el estudio de los métodos electroquímicos, que tienen amplia aplicación en el tratamiento de aguas residuales, pero apenas han sido investigados como estrategia para el blanqueo de tejidos.

En este trabajo se han desarrollado tratamientos electroquímicos basados en una electro-oxidación indirecta con oxidantes fuertes:

- Mediante cloro activo (electro-cloración)
- Mediante peróxido de hidrógeno
- Electro-Fenton

La producción electroquímica de oxidantes como el hipoclorito, el cloro o el peróxido de hidrógeno es una tecnología madura y competitiva que está completamente implantada en la industria química de base (síntesis Cloro-Sosa, en el caso de la electro-cloración) y de blanqueo de pulpa de papel (en el caso de la electrogeneración de H_2O_2). Además desde mediados de siglo pasado, los esfuerzos investigadores y de innovación han sido constantes en

el campo del desarrollo de electrocatalizadores más eficientes y duraderos, para adaptar estas tecnologías al tratamiento de aguas residuales. Así, los métodos de electro-cloración y métodos basados en generación electroquímica de H_2O_2 (incluyendo electro-Fenton) se han posicionado con éxito entre los llamados métodos de oxidación avanzada de contaminantes (AOPs), que se caracterizan por generar agentes fuertemente oxidantes en condiciones de temperatura y presión próximas a las estándar para la eliminación eficiente de contaminantes refractarios en aguas residuales industriales, tales como la textil,⁷ del papel,⁸ de pintura, de colorantes ^{9,10} o para el tratamiento de lixiviados, así como a la desinfección de aguas domésticas.¹¹

Las diferentes técnicas enumeradas anteriormente se caracterizan por ser técnicas indirectas. A diferencia de la electro-oxidación directa, en la que se produce la oxidación del sustrato en la superficie del ánodo, en las técnicas indirectas se genera en uno de los electrodos un agente oxidante intermedio, el cual se encarga de oxidar químicamente al sustrato, sea éste una sustancia en disolución o la superficie de un material sólido (como en el caso de un sustrato textil). En esencia, el tratamiento de electro-Fenton deriva de la electro-oxidación indirecta con oxidantes fuertes, con la única salvedad de que se emplean radicales OH^* formados a partir de la reacción Fenton entre un catalizador añadido (Fe^{+2}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) electrogenerado por reducción de oxígeno (O_2) en un cátodo apropiado.^{9,10}

2 Estructura de la tesis

La memoria se ha estructurado en cinco capítulos. El capítulo 1 expone los antecedentes de los temas que se abordarán durante la presente Tesis Doctoral. En el Capítulo 2 se expone de manera sintética el planteamiento del presente estudio, se formulan las hipótesis de trabajo y se definen los objetivos que se pretende alcanzar. El Capítulo 3 hace referencia a los materiales, métodos experimentales y técnicas instrumentales empleadas. En los dos capítulos siguientes, 4 y 5, se describe y discute los resultados obtenidos para los tejidos de algodón blanqueados utilizando las diferentes técnicas electroquímicas empleadas. Por último en el capítulo 6 figuran unas conclusiones generales.

Los capítulos en los que se estructura la Tesis Doctoral se describen con más detalle a continuación:

- Preámbulo
- Capítulo 1. Introducción.

En este capítulo se hace una introducción sobre el algodón y el estado del arte del blanqueo de algodón, se analizan las técnicas empleadas en la actualidad para efectuar el blanqueo (técnicas convencionales) así como las técnicas avanzadas empleadas en el blanqueo de tejidos. Además se hace una introducción de las técnicas electroquímicas y del uso de las mismas tanto en el blanqueo de tejidos como de pulpa de madera.

- Capítulo 2. Planteamiento y objetivos de la tesis

Se formulan las hipótesis de trabajo y se fijan los objetivos de la tesis.

- Capítulo 3. Métodos experimentales y técnicas de caracterización y análisis.

En este capítulo se describen las técnicas experimentales que se han empleado durante el desarrollo de la Tesis Doctoral. Se describen las diferentes células electroquímicas empleadas, así como la instrumentación, las técnicas empleadas para la caracterización de los tejidos una vez tratados y las técnicas de análisis de los baños de blanqueo.

- Capítulo 4. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electrogeneración de cloro activo.

Este capítulo tiene como principal objetivo el análisis de las técnicas de electro-oxidación indirecta mediante cloro activo. Se describe las particularidades de los ensayos y se realiza un análisis de los tejidos tratados, así como la comparación con los tejidos crudos o tratados con técnicas convencionales.

Parte de los resultados de este capítulo han dado lugar a las siguientes publicaciones:

- Quijada Tomás, C; Vitero Pérez, F.N.; Monllor Pérez, P.; Bonet Aracil, M.A. y Morallón Núñez, E., Procedimiento electroquímico para el blanqueo de telas que contienen fibras celulósicas naturales, Patente no. ES 2 584 436 B2 (2016).
- Vitero, F., Monllor, P., Bonet-Aracil, M.A., Morallón, E. y Quijada, C., Electrobleaching of cotton fabrics in sodium chloride solution, *Viakna à Textil (Fibres & Textiles)*, 24 (2), (2017) 32-36.

- Vitero, F., Monllor, P., Bonet, M.A., Morallón, E. y Quijada, C., Electrobleaching of cotton fabrics in chloride-containing electrolyte. 16th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'15), Granada (Spain) 2015.
- Vitero, F., Monllor, P., Bonet, M.A., Morallón, E. y Quijada, C., Electrobleaching of cotton fabrics in sodium chloride solution. XXIV IFATCC International Congress, Pardubice (R. Checa) 2016.
- Capítulo 5. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electrogeneración de peróxido de hidrógeno.

Este capítulo tiene como principal objetivo el análisis de las técnicas de electro-oxidación indirecta mediante peróxido de hidrógeno y mediante electro-Fenton. Se describe las particularidades de los ensayos y se realiza un análisis de los tejidos tratados, así como la comparación con los tejidos crudos o tratados con técnicas convencionales.

Parte de este trabajo ha sido desarrollado durante la estancia predoctoral en la Université Paris-Est Marne-la-Vallée (Francia) (Laboratoire Géomatériaux et Environnement) bajo la dirección del profesor Mehmet A. Oturan.

- Capítulo 6. Conclusiones generales

En este capítulo se recogen las conclusiones generales que se derivan de la presente Tesis Doctoral.

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el departamento de Ingeniería Textil y Papelera (DITEXPA) de la Universitat Politècnica de València y en el grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros (GEPE) del Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante. Además, se ha complementado con la realización de una estancia bajo la supervisión del profesor Mehmet Ali Oturan, del “Laboratoire Géomatériaux et Environnement” de la Université Paris-Est Marne-la-Vallée (Francia).

3 Referencias

1. Burkinshaw, S. M. in *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration* 1–63 (John Wiley & Sons, Ltd, 2016).
2. Burkinshaw, S. M. in *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration* 81–152 (John Wiley & Sons, Ltd, 2016).
3. Mekonnen, M. M. & Hoekstra, A. Y. The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **15**, 1577–1600 (2011).
4. Mekonnen, M. & Hoekstra, A. The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products, Vol. 2 - Appendices, Value of Water Research Report Series No. 47. **2**, 1–1196 (2010).
5. Volmajer Valh, J., Majcen Le Marechal, A., Vajnhandl, S., Jerič, T. & Šimon, E. Water in the Textile Industry. *Treatise Water Sci.* 685–706 (2011).
6. Riva, M. C. & López, D. The environmental impact of effluents

- from the cotton bleaching process: Chemical and biological parameters. *Bol. Intexter del Inst. Investig. Text. y Coop. Ind.* 51–57 (2001).
7. Sala, M. & Gutiérrez-Bouzán, M. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1–12 (2012).
 8. Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I. D. & Mishra, I. M. Electrochemical Degradation of Pulp and Paper Mill Wastewater. Part 1. COD and Color Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2830–2839 (2006).
 9. Martínez-Huitle, C. a. & Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B Environ.* **87**, 105–145 (2009).
 10. Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 603–643 (2015).
 11. Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* **38**, 11–41 (2004).

1

Introducción

Este capítulo se centra en el algodón y en las técnicas de blanqueo empleadas en esta tesis . En primer lugar se va a realizar una descripción de la naturaleza y características del algodón, para abordar seguidamente el origen del color. Se van a analizar los mecanismos para realizar el blanqueo en los tejidos de algodón, así como las alternativas presentes y futuras de blanqueo de tejidos. Para finalizar se va a definir qué se entiende por “técnica electroquímica”, y se realizará una revisión bibliográfica de las técnicas electroquímicas que han sido empleadas en el blanqueo de tejidos de algodón hasta el momento actual.

1 El algodón

1.1 Introducción

La Real Academia Española (RAE) define el algodón, en su primera acepción, como: *“Planta vivaz de la familia de las Malváceas, con tallos verdes al principio y rojos al tiempo de florecer, hojas alternas casi acorazonadas y de cinco lóbulos, flores amarillas con manchas encarnadas, y cuyo fruto es una cápsula que contiene de 15 a 20 semillas, envueltas en una borra muy larga y blanca, que se desenrolla y sale al abrirse la cápsula.”*. Esta planta pertenece al género botánico *Gossypium*, y en ocasiones es denominada también planta de algodón o algodnero. En otra acepción, la palabra “algodón” es el trozo de borra que se desarrolla en dicha planta. Sin embargo, en este trabajo nos vamos a centrar en todo momento en la fibra que produce dicha planta y por tanto vamos a emplear para la definición de algodón la de una fibra vegetal natural.

1.2 Historia

El algodón ha sido un elemento de gran importancia económica en la historia de la humanidad, ya que la vestimenta ha constituido una de las necesidades básicas de los seres humanos, junto a la alimentación y a la vivienda, entre otras. Se podría decir que el algodón es uno de los cultivos más antiguos que se conocen. Su desarrollo parece iniciarse de forma paralela tanto en América como en Asia y África, como sugieren fragmentos de ropa e hilos del año 4300 AC encontrados en zonas de las actuales India y Pakistán, y objetos

datos aproximadamente entre 5000-5500 AC en el litoral del actual Perú y en Ecuador.¹

El desarrollo de la industria del algodón tiene varios puntos de interés a lo largo de la historia. El primero de ellos corresponde al impulso que recibió entre los siglos VIII al IX por parte de los árabes, quienes se encargaron de extender el uso del algodón en los países mediterráneos, desde donde se expandió al resto de Europa. A partir de este periodo y hasta el siglo XVIII el desarrollo de la industria del algodón es muy lento. Es con la revolución industrial cuando se produce los mayores avances en la industria del algodón, gracias al desarrollo de máquinas que hacen los trabajos de hilatura y de tejeduría. Así, cabe destacar el desarrollo de la maquina hiladora Jenny (James Hargreaves, 1764), la invención de la hiladora de marco giratorio movida por agua (Richard Arkwright, 1769), de la lazadera volante (John Kay, 1733) y el telar mecánico (Cartwright, 1785); con el consiguiente aumento de la demanda de fibras. A estos inventos hay que unir la desmotadora (Eli Whitney, 1793), que es una máquina que separa rápida y fácilmente las fibras de algodón de las vainas y de sus semillas.²

Desde entonces la industria del algodón se ha expandido hacia una economía global en la producción de fibras y tejidos, lo cual ha derivado en el auge del consumo de productos de algodón como consecuencia de su bajo coste.

1.3 La planta del algodón

Como indicábamos anteriormente, la planta de algodón es un arbusto de la familia de las Malváceas y perteneciente al género botánico *Gossypium*. Hay una gran variedad de especies, pero solamente cuatro producen la mayor parte del volumen mundial, destacando dos por encima del resto: *Gossypium hirsutum* L. de origen Americano (especie mayoritaria) y *Gossypium barbadense* L. de origen Americano y del Medio Oeste. En un segundo plano muy relegado quedan las otras dos especies comerciales del algodón de origen asiático (*Gossypium arboreum* L. y *Gossypium herbaceum* L.).^{3,4}

El conocimiento del origen, crecimiento y maduración de la planta de algodón ayuda a comprender la composición de la fibra de algodón y las razones de su color natural. El algodnero es una planta perenne, que florece al mismo tiempo que crece. En un mismo espécimen se puede encontrar tanto estructuras vegetativas (flores) como estructuras fructíferas (llamadas *cápsulas*). El tiempo desde que la flor se desprende y la cápsula empieza a crecer hasta que alcanza su tamaño definitivo es de unas tres semanas. Alrededor de 50 días después de la floración, las cápsulas alcanzan la madurez, abriéndose y dejando aparecer el algodón, una pequeña bola blanca⁵. Cada planta suele tener alrededor de 12 cápsulas, dependiendo de las condiciones climáticas. Las cápsulas de algodón en estado maduro contienen alrededor de 30 semillas y cada semilla posee entre 2.000 y 7.000 fibras de algodón.³ En la figura 1.1 se muestra el esquema del crecimiento y maduración del algodón desde que se planta la semilla

hasta la obtención del algodón.⁶

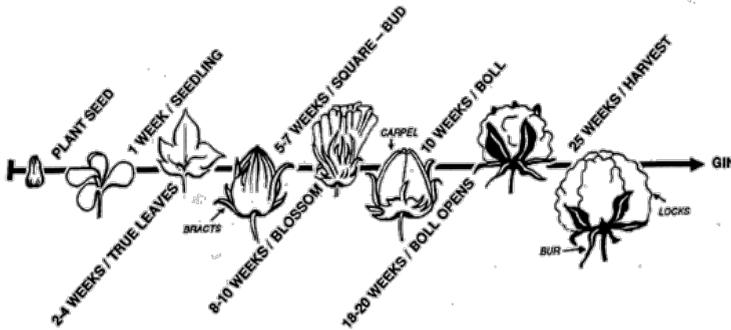


Figura 1. 1 Esquema del crecimiento y maduración del algodón.⁶

Las fibras son unas excrecencias epidérmicas que no presentan lignificación. Tienen la forma de un tubo aplanado y presentan una estructura formada por una cutícula compuesta por una mezcla de ceras, cutina y pectina, una capa externa de celulosa (pared primaria), una capa de depósitos secundarios casi totalmente compuesta por celulosa (pared secundaria) y unas paredes que rodean la cavidad central (lumen) en forma de espiral, llena de una sustancia nitrogenada. Aproximadamente más del noventa por ciento de la fibra está compuesta por celulosa, mientras que el resto está formado por ceras, proteínas, pectinas, azúcares y materia mineral.³ La pared secundaria no se desarrolla por igual en todas las fibras de una misma semilla, y por esa razón se distinguen los siguientes tipos de fibras en función del espesor: *maduras* o completamente desarrolladas; *inmaduras*, en las que la pared secundaria no se desarrolla completamente y *muertas*, en las que no se ha iniciado el crecimiento.⁵ La relación entre el espesor de la pared celular secundaria y la anchura de la fibra se emplea como medida para

determinar la madurez del algodón. Sobre el 20% del total de la fibras de una muestra de algodón son inmaduras.⁷

Dependiendo del tipo de algodón y de las condiciones de crecimiento (tipo de suelo, clima, prácticas de cultivo y de recolección), el color de la fibra puede ser blanco cremoso o amarillento o incluso de tonalidades rojizas. Esto es fundamentalmente debido a diferencias en la madurez de las fibras y en el porcentaje de constituyentes no celulósicos. La longitud de la fibra depende de la especie variando entre los 22 y 50 mm. El diámetro de las mismas también depende de la especie variando estos entre los 18 y los 25 μm .³

La calidad del algodón crudo se determina o establece en función de la longitud de la fibra, su finura, pureza, uniformidad, color, brillo, tacto, resistencia y elasticidad. Los defectos principales son las impurezas, el contenido en fibras cortas y el porcentaje de fibras con desarrollo imperfecto, inmaduras o muertas. En general, cuanto mayor es la longitud de la fibra tanto más fino, resistente y regular es el hilo que se obtiene.

1.4 Morfología de la fibra

La morfología de la fibra se puede describir longitudinal y transversalmente.

En cuanto a la sección longitudinal de la fibra se distinguen tres partes:⁷

- Base: es la parte de la fibra que permanece incrustada entre la células epidérmicas; no aparece en las fibras comerciales dado que el desmontado suele separarla de la fibra.
- Cuerpo: es la parte central de la fibra, representa entre el 75-95% de la longitud de la fibra
- Punta: situada en el extremo de la fibra; carece de lumen siendo su diámetro mucho menor que el cuerpo de la fibra.

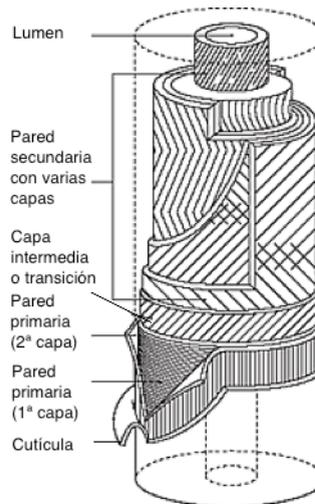


Figura 1.2. Esquema de una fibra de algodón.⁸

Respecto a la sección transversal, en la figura 1.2 se muestra la estructura esquemática de una fibra de algodón madura. La estructura de la fibra de algodón consiste en una serie de cilindros concéntricos (cutícula, pared primaria, pared secundaria) y una cavidad central conocida como lumen. En dicha figura se pueden observar seis partes definidas: cutícula, primera capa de la pared primaria, segunda capa de la pared primaria, capa intermedia o de transición, pared secundaria y lumen.

La cutícula es la capa más externa de la fibra. Es muy delgada y está formada por un conjunto de compuestos englobados bajo el nombre genérico de ceras de algodón, así como por pectinas, proteínas y sustancias minerales.^{9,10} La función principal de la cutícula es la de proteger la fibra de la acción combinada de la oxidación atmosférica y el componente ultravioleta de la luz del sol. Además, las ceras dan a la fibra suavidad, reduciendo las fuerzas de fricción durante el proceso de hilatura. Al mismo tiempo, la presencia de ceras confiere a la fibra un alto grado de hidrofobicidad (resistencia al agua) sirviéndole así de capa protectora frente a agresiones físicas, químicas y biológicas.¹¹

La pared primaria es una fina pared celular, que se dispone de forma entrecruzada, de grosor comprendido entre 100-500 nm.^{12,13} La capa primaria está subdividida en dos capas con diferencias en su composición química. La capa más externa constituye aproximadamente del 0,7 a 1,2% del peso de fibra seca. Está compuesta principalmente de pectinas y sus sales insolubles de calcio, magnesio y hierro, así como de proteínas y compuestos coloreados. La capa más interna se compone de hemicelulosas, principalmente en forma de xiloglucano, y celulosa.¹⁴ La celulosa se encuentra en estado amorfo, como una red entrecruzada de finas fibrillas.

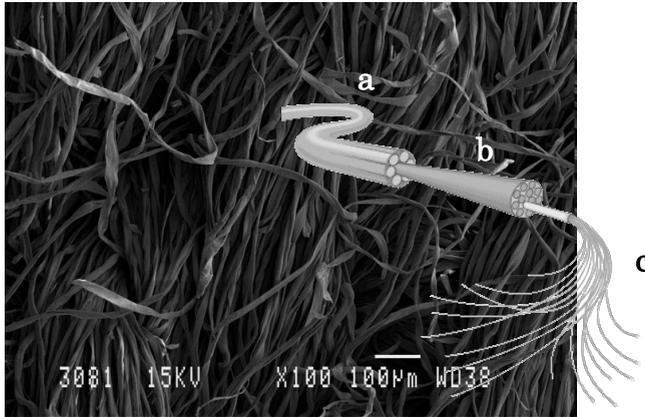
La capa de transición o intermedia es la primera capa de engrosamiento secundario. Difiere en su estructura de la pared primaria o del resto de la pared secundaria. Es una especie de red

abierta de fibrillas, alineada a un ángulo de 40 a 70 grados del eje de la fibra. Con esta disposición de las fibrillas se dará una fibra con menos resistencia longitudinal que transversal. Por ello presenta una alta resistencia periférica que impide el hinchamiento lateral.

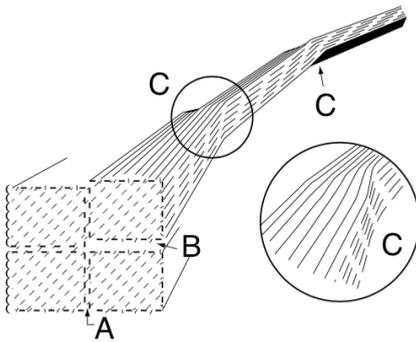
La pared secundaria consiste en capas concéntricas de celulosa cristalina pura que constituyen la porción principal de la fibra de algodón, puesto que representa el 90% del peso total. La célula comienza a producir la pared celular secundaria una vez que la pared primaria está terminada. Es mucho más gruesa que la pared primaria (1-6 μm de espesor, dependiendo de la madurez de la fibra¹⁵). La pared secundaria está constituida enteramente por fibrillas de celulosa que se disponen en espiral o hélice alrededor del eje de la fibra. Las espirales forman un ángulo respecto al eje de la fibra que varía de capa en capa, entre 20 y 35°. Las fibrillas parecen estar formadas por haces o manojos de microfibrillas de entre 0.02-0.03 micras de espesor y 10 micras de longitud. A su vez, las microfibrillas son agrupaciones de fibrillas elementales cristalinas (con 0.004-0.006 micras de sección transversal). En una fibrilla elemental las cadenas de celulosa se empaquetan ordenándose en planos paralelos entre sí.¹⁶ La característica distintiva más importante de la pared secundaria de la fibra de algodón son las inversiones: son cambios de dirección de las fibrillas que tienen lugar en intervalos al azar a lo largo de la longitud de la fibrilla.¹⁷ A veces se manifiestan mediante arrugas en la pared primaria (Fig. 1.3C). Estudios realizados en variedad de algodones indican que hay de 20 a 31 inversiones por cm de fibra. Las inversiones están íntimamente

ligadas con la dirección de los repliegues, que son torsiones de 180° de la fibra que tienen lugar cuando está seca.¹⁸ Se ha observado que las fibras tienden a romperse en o cerca de las inversiones.⁷

A)



B)



C)

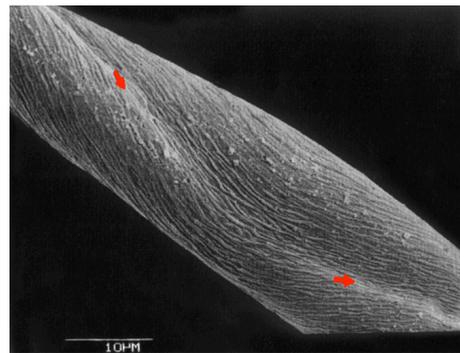


Figura 1.3. A) Imagen SEM (imagen propia) de un tejido sin tratar (con una magnificación de $\times 100$), sobre la que se superpone un esquema jerárquico de la fibra y de las fibrillas donde se observa a) la fibra, b) las fibrillas, como agrupación de microfibrillas y c) las microfibrillas (Fuente: Elaboración propia). B) Diagrama idealizado de fibrillas elementales en algodón. A, superficies altamente ordenadas; B, superficies desordenadas fácilmente accesibles; C, superficies fácilmente accesibles de las regiones de inclinación / torsión.¹⁶ C) Arrugas de la superficie de la fibra que muestran la inversión. Las flechas indican la dirección de la envoltura de fibrilla.¹⁹

Finalmente, el lumen es la cavidad o canal situado en el centro de la fibra, encontrándose cerrado en los extremos de la misma. Varía en forma y tamaño según el tipo de fibra y su posición en la misma. Durante el periodo de crecimiento el lumen está lleno de protoplasma, esencial para el crecimiento celular. Después de la maduración de la fibra y de la apertura de cápsula, se produce el secado del protoplasma y el colapso del lumen. En algunas fibras el lumen está vacío y en otras contiene un residuo formado por proteínas, sales minerales y cierta cantidad de materia colorante.⁷ En la figura 1.4 se observa la sección transversal de varias fibras de algodón, con una característica forma de riñón. En todas ellas se puede observar un hueco central que corresponde al lumen.



Figura 1.4. Secciones transversales de fibras de algodón incrustadas en resina de metacrilato de metilbutilo que muestran la pared y el lumen de la fibra.²⁰

1.5 Propiedades físicas del algodón.

Entre las propiedades físicas de más relevancia de cara a las operaciones de procesado y acabado de las fibras de algodón se encuentran la longitud de la fibra, el espesor de su pared celular, sus propiedades mecánicas y ópticas y su contenido en humedad.

La longitud de la fibra de algodón afecta directamente a la irregularidad del conjunto de fibras, contribuyendo las longitudes más largas a la tenacidad del hilo a través de un aumento de las fuerzas de fricción con fibras adyacentes. Sin embargo las fibras cortas del algodón causan apreciables pérdidas de material y excesivos ensamblajes no suficientes.²⁰

El espesor de la pared celular está relacionado con la madurez de la fibra y se ve afectado en gran parte por las condiciones ambientales durante el crecimiento y maduración. Cuanto mayor es el espesor de la pared celular en relación con el diámetro o con el perímetro total de la fibra tanto más madura se considera esta. Otra propiedad que depende indirectamente de la madurez es la finura, que expresada como densidad lineal de la fibra (masa por unidad de longitud), se mide en tex (gramos por kilómetro), aunque son de uso más extendido submúltiplos como el dtex (decigramo por kilómetro) o mtex (miligramos por kilómetro).²¹

En cuanto a las propiedades tensionales, indicar que la capacidad de resistir fuerzas de tracción es fundamental durante el procesamiento del algodón. El algodón es una fibra de resistencia media y en

principio los valores de tenacidad, usualmente medidos en cN/tex, son aceptables. Cabe destacar que los valores de tenacidad se incrementan cuando la fibra se encuentra húmeda. La elasticidad es baja, puesto que la recuperación elástica del algodón después de un alargado al 3% es sólo del 70% y del 31% tras un alargamiento del 10%. El algodón es una fibra relativamente rígida, pero cuando está mojada es más plegable y suave, gracias a la acción plastificante del agua sobre la celulosa.²¹

Las propiedades ópticas más relacionadas con los tratamientos, aspecto y uso finales de las fibras son el brillo y el color. Estas propiedades se describirán con más detalle en el apartado 2.

1.6 Estructura y composición química del algodón.

El algodón está compuesto principalmente por celulosa y, en menor medida, por proteínas, pectinas, ceras, sales minerales y cutina. La cantidad de celulosa presente en el algodón varía mucho dependiendo de la procedencia de éste, de la madurez de la fibra y de las condiciones ambientales de crecimiento (tipo de suelo, presencia de microorganismos, clima, prácticas agrícolas, etc). En la tabla 1.1 se muestra los porcentajes de composición química para los valores típico, máximo y mínimo de la fibra de algodón.

Tabla 1.1. Porcentaje de los diferentes componentes del algodón.³

Componentes	Porcentaje (Materia seca)		
	Típico	Mínimos	Máximos
Celulosa	94.0	88.0	96.0
Proteínas	1.3	1.1	1.9
Sustancias pécticas	0.9	0.7	1.2
Cenizas	1.2	0.7	1.6
Ceras	0.6	0.4	1
Ácidos málicos, cítricos u otros	0.8		1
Azúcares totales	0.3		
Pigmentos	Trazas		
Otros	0.9		

La celulosa es el componente principal de la membrana de las células vegetales (vegetales superiores, musgos, algas, hongos, etc.). Se trata del producto natural orgánico más abundante y constituye el 33% de la materia vegetal mundial. La celulosa nunca se encuentra en estado puro. Por ejemplo, la madera contiene (tanto por ciento en peso) un 40-50%, el lino un 60-85% y el algodón un 90-95%, aproximadamente.⁷

En el algodón, la cantidad concreta de sustancias no celulósicas, particularmente pectinas, proteínas y ceras, se incrementa mucho con la inmadurez de la fibra.⁴

La figura 1.5 muestra la estructura molecular de la celulosa como un polisacárido lineal de fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ que consta de

unidades de anhidroglucosa. Se forma por la unión de moléculas de β -glucosa a través de enlaces β -1,4-glucosídico.^{5,7,13,22}

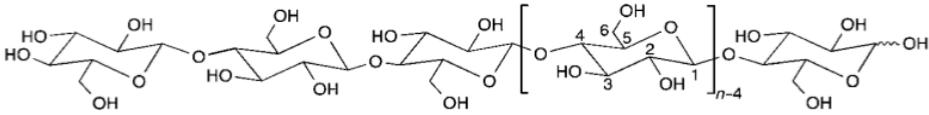


Figura 1.5. Estructura molecular de la celulosa²²

Dentro de la estructura de la fibra de algodón se ha identificado la presencia de celulosa prácticamente pura en la pared secundaria. Mientras, la pared primaria tiene sustancias pécticas, hemicelulosas, proteínas y compuestos coloreados. En el lumen se sitúa la materia coloreada (pigmentos), las proteínas y las cenizas restantes, ácidos orgánicos, etc. En la cutícula se encuentran las ceras, junto con materia péctica, proteínas y materia mineral.

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno, tanto intramoleculares como intermoleculares, entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa. Además, existen fuerzas de tipo Van der Waals entre las estructuras supramoleculares. La existencia de los enlaces de hidrógeno tiene un efecto importante en la morfología, orientación, resistencia y reactividad que presentan las cadenas celulósicas. Los puentes de hidrógeno intermoleculares permiten una estructura fibrilar de alta cristalinidad. Las zonas que presentan elevada cristalinidad son difíciles de penetrar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas relativamente más desordenadas (amorfas) son más accesibles y susceptibles a todas las

reacciones químicas.⁷ En la figura 1.6 se muestra el esquema de una microfibrilla donde se distinguen tanto las zonas cristalinas como las zonas amorfas.

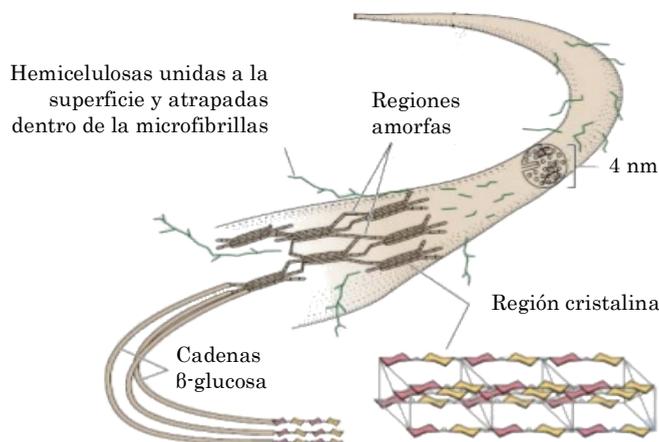


Figura 1. 6. Esquema microfibrilla.

De esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, dándoles así la necesaria rigidez. En general, los grupos hidroxilo primarios son más reactivos que los secundarios, pero en el caso particular de la celulosa, la reactividad de los hidroxilos primario (en C6) y secundario (en C2) es muy similar. El hidroxilo secundario situado en el C3 es el menos reactivo debido a que, aunque sea de tipo secundario, es más probable que intervenga en puentes de hidrógeno que el situado en el C2.⁷

Las proteínas de la fibra de algodón se encuentran en la cutícula, en la pared primaria, en forma de glucoproteínas (o extensinas), y en el lumen. En el último caso, el material proteico proviene en su mayoría

del protoplasma muerto remanente en el lumen después de que la célula muera al abrirse la cápsula.

Las sustancias pécticas o pectinas están presentes en la cutícula y en la pared primaria de la fibra de algodón. Este material no celulósico es de gran importancia, ya que actúa como un material de adhesión, y contribuye sustancialmente a la firmeza y estructura de la fibra. Se distingue entre pectinas ácidas (ácido péctico libre y sus sales) y pectinas esterificadas. El ácido péctico es un polímero lineal del ácido D-galacturónico (poli- α -1 \rightarrow 4-ácido D-galacturónico).¹⁸ En la figura 1.7 se muestra el esquema de una pectina, en el que se puede observar la cadena principal del ácido D-galacturónico, sobre la que surgen las diferentes ramificaciones. Los iones divalentes Ca, Mg y Fe forman fuertes uniones con las pectinas ácidas, que ayudan a mantener la estructura rígida de la capa primaria y previenen la expansión de la pared secundaria. Las pectinas esterificadas se encuentran en las capas más externas de la pared primaria y tienen un gran porcentaje de cadenas laterales de monosacáridos y oligosacáridos en su esqueleto.²³ Un 85 % de grupos carboxílicos de la cadena principal de ácido poligalacturónico forma ésteres metílicos.¹⁸ Las pectinas se extraen mediante una ebullición en autoclave de 30 min con 1% de NaOH.⁷

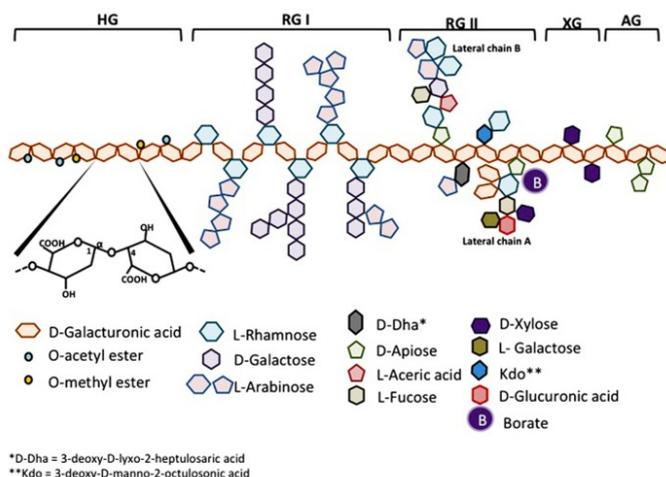


Figura 1.7. Estructura de una pectina. AG, arabinogalactano; HG, homogalacturonano; RG, ramnogalacturonano; XG, xylogalacturonano.²⁴

La hemicelulosa es un polisacárido que se encuentra en las paredes celulares primarias recubriendo la superficie de las fibras de celulosa. De naturaleza heterogénea, las hemicelulosas están formadas por diferentes monosacáridos, entre los que destacan: glucosa, galactosa, manosa, galactosa, arabinosa y xilosa, unidos por enlaces β (1-4), para formar una cadena lineal ramificada. Las hemicelulosas poseen un promedio de 50 unidades de glucosa enlazadas linealmente entre sí mediante enlaces de tipo β (1-4) glucosídico. La diferencia entre los diversos tipos de compuestos de las hemicelulosas estriba en las cadenas laterales de oligosacáridos. Las hemicelulosas son fácilmente solubles en gran cantidad de disolventes dado que su estructura no le confiere características hidrofílicas o hidrófobas muy marcadas.

Dentro de las hemicelulosas destaca por su abundancia en la pared primaria el xiloglucano o el xilano. En la figura 1.8 se muestra el xiloglucano, un polímero de glucosa unida mediante enlaces beta glicosídicos 1-4 y que, además, presenta cadenas laterales ramificadas por inserción de una xilosa mediante un enlace 1-6.²⁵

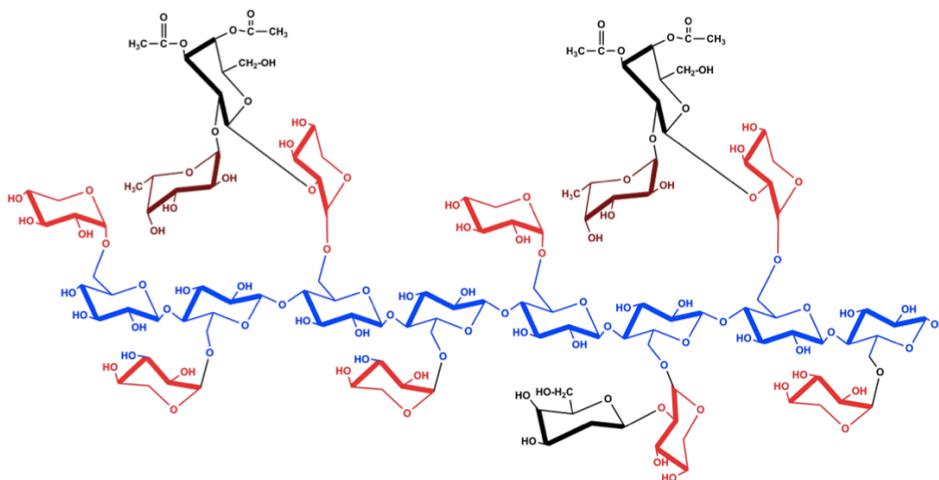


Figura 1.8. Estructura del xiloglucano; componente principal de las hemicelulosas. Se muestra el bloque heptámero (glucano₄-xilosa₃). En color azul la rama de β-D-glucanos, de rojo α-D-xilosa, de negro α-D-galactosa negra y en marrón los residuos de α-L-fucosa.²⁵

Las cenizas están formadas por carbonatos, fosfatos, sulfatos o cloruros de magnesio, calcio o potasio, con predominio de los carbonatos. Todos estos compuestos corresponden a los metales originales presentes en forma de sales de ácidos péctico o ácidos orgánicos. El descrudado en autoclave y el blanqueo reducen el contenido de cenizas a menos del 0.1%.⁷

Las ceras se encuentran en el exterior de la fibra de algodón, más concretamente en la cutícula. Por *ceras de algodón* se entiende un conjunto complejo de sustancias de distinta naturaleza química. Por lo general son mezclas de alcoholes primarios saturados de larga cadena y ácidos grasos (de C_{24} a C_{34}), hidrocarburos saturados e insaturados, aldehídos, compuestos con grupos acilo, resinas, glicéridos, esteroides, esterilglucósidos, cutina y suberina.¹⁰ El alcohol mayoritario es el n-triacontanol ($C_{30}H_{61}OH$) y el ácido graso más abundante es el ácido n-tetracosanoico ($C_{24}H_{48}O_2$). Las ceras verdaderas son ésteres como el carnaubato de gosispilo, el gosipoato de gosispilo o el montanoato de montanilo. Todos estos componentes actúan como recubrimientos protectores de la fibra de algodón crudo. Las ceras en el algodón son esenciales para el procesamiento eficaz de la fibra de algodón en el hilado. La cera natural del algodón disminuye la tendencia de las fibras de adherirse unas a otras y reduce la fricción entre las mismas, por lo que su presencia disminuye la resistencia a tracción del hilo y del tejido.⁷ El inconveniente de esta capa o película que recubre la fibra es que ésta actúa como una barrera impermeable a la entrada de moléculas de agua y de tinte en la fibra, por lo que, para que las operaciones de acabado del tejido tengan éxito, esta barrera debe ser eliminada por el arrastre y/o blanqueo. Además de las ceras naturales, se pueden encontrar ceras añadidas, como la de parafina. Estas ceras se emplean a veces como plastificantes en las formulaciones de las colas aplicadas para proporcionar una capa lubricante que reduzca la fricción, y por lo tanto la rotura de fibra, durante el procesamiento mecánico.

Los ácidos orgánicos, como el ácido málico o el ácido cítrico, están implicados en muchos aspectos del metabolismo celular de la planta.²⁶⁻²⁸ Estos componentes se acumulan fundamentalmente en el lumen.¹⁴ Son eliminados durante el descrudado o bien durante el blanqueo como consecuencia de su elevada solubilidad.¹⁴

Los azúcares solubles presentes en el algodón se sitúan bien en el interior de la fibra (lumen), bien en su parte externa. Los monosacáridos del interior provienen de los residuos metabólicos (azúcares vegetales) mientras que los del exterior derivan de sustancias secretadas por los insectos. Los azúcares vegetales se componen principalmente de los monosacáridos glucosa y fructosa, y en menor grado disacáridos como la sacarosa. La variación en su concentración depende de la madurez de la fibra de algodón y los factores ambientales. Los azúcares provenientes de insectos se encuentran depositados aleatoriamente y de forma intermitente, como puntos o motas en la superficie del algodón. Los azúcares conllevan problemas de procesamiento de los textiles como consecuencia de la adhesividad que provocan. Los azúcares se eliminan fácilmente mediante el lavado con agua o en los procesos de blanqueo.¹⁴

En cuanto a la pigmentación, no está suficientemente claro qué compuestos son los que producen el color de las fibras de algodón, pero al ser éste un aspecto central de esta tesis, será tratado de forma más detallada en una sección específica.

El resto de compuestos que están presentes en el algodón son de origen externo. Entre este conjunto de impurezas podemos destacar restos vegetales de la semilla, la hoja y el cáliz de la planta, incorporados durante las etapas de recolección, desmotado y empacado del algodón, partículas de polvo, aceites y restos de pesticidas o fertilizantes. Además de la influencia humana (técnicas agrícolas, recolección, etc), el contenido y composición concreto de este tipo de material extraño está condicionado por factores ambientales tales como el clima y la geología del área de cultivo.¹⁴

La mayoría de las impurezas se acumula en la parte más externa de la fibra, formando una especie de barrera hidrofóbica que, de no ser retirada de forma efectiva, será responsable de una pobre absorbencia y otras propiedades indeseables.

Por último, reiterar que suele ser necesario someter a los hilos a un proceso de encolado, previo a la etapa de tejeduría. Las colas son sustancias poliméricas que forman películas de propiedades lubricantes y protectoras. Se aplican en los hilos de la urdimbre para minimizar la ruptura de los mismos durante el proceso de fabricación del tejido. Las colas más comunes son almidón, poliacrilatos, éteres de celulosa, alcohol de polivinilo y acetato de polivinilo. En ocasiones, contienen ceras de parafina como plastificantes.⁹

1.7 Procesado de tejidos de algodón.

El algodón es sometido a diversos procesos desde su recolección hasta la obtención del producto final. Estos varían en función de textiles tejidos o no tejidos. Nos centraremos en los primeros, al ser los analizados en este trabajo.

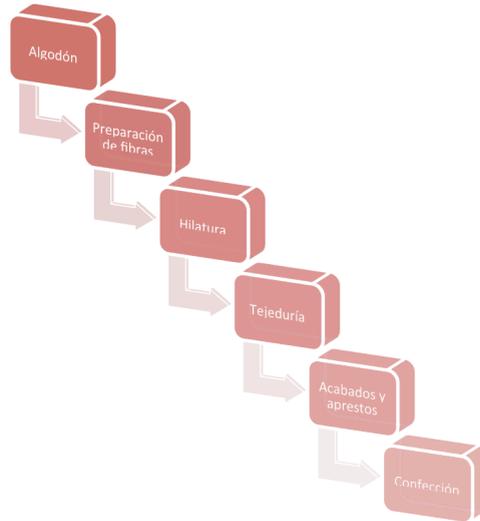


Figura 1.9. Cadena de procesos a los que se somete el algodón

La figura 1.9 muestra la cadena de suministro del algodón. Cuando la planta ha crecido, el algodón es recolectado y se almacena apilado y protegido de las inclemencias del tiempo y del exceso de humedad en el suelo. Posteriormente, se desplaza a la desmotadora de cápsulas, cuyo fin es el de separar la fibra de la semilla. Este paso elimina entre el 75-85% de las impurezas. Una vez desmotado se procede al embalaje que regula el contenido de humedad de la bala para evitar la degradación de la fibra.²⁹

La hilatura convierte la fibra de algodón suelta en hilo. Consta de los siguientes procesos:³⁰ *apertura*, abre los copos de las fibras y elimina el polvo; *cardado/peinado*, disgrega las fibras eliminando las impurezas; *preparación*, se paraleliza las fibras y se obtiene la mecha; *hilatura*, se estira y tuerce la mecha obteniéndose así el hilado en forma husada y *bobinado*, trasvase del hilado de la husada a formato de bobina. En algunos casos se procede al retorcido de cabos.

Los materiales textiles son estructuras, o bien lineales o bien laminares compuestas por fibras o hilos. Se pueden distinguir tres tipos de estructuras laminares atendiendo a su estructura: *tejidos planos o de calada*, *tejidos de punto* y *no tejidos*. Tras el hilo, tomando como ejemplo un tejido de calada, para fabricar tejido se realiza la tejeduría mediante el urdido de los hilos. Las etapas para la ejecución de tejidos de calada son:³⁰

- Urdido, se disponen los hilos para constituir la urdimbre (hilos longitudinales), la cual alimentará al telar.
- Encolado, se impregna la urdimbre con lubricantes para mejorar la resistencia de los hilados
- Anudado, anuda los hilos de la nueva urdimbre a la anterior.
- Remetido o pasado, es el paso de los hilos de la urdimbre a través de los lizos y peines del telar.
- Tisaje, consiste en la obtención del tejido por entrecruzamiento de los hilos longitudinales (urdimbre) con los hilos insertados transversalmente (trama).

Los lubricantes empleados en la fabricación de tejidos de calada son colas basadas en polisacáridos naturales y/o agentes encolantes naturales y/o sintéticos. Para los tejidos de punto se emplean ceras de parafina. Además de eso, es habitual durante la tejeduría que los hilos se contaminen con productos lubricantes y aceites del telar. El producto obtenido es denominado *tejido de algodón crudo*.

Este tejido crudo aún no es apto para la confección de prendas, como consecuencia de que posee una naturaleza hidrófoba y un color marrón amarillento debido al alto contenido en impurezas de las fibras de algodón crudo. También se suele observar la presencia de parte de la cascarilla de la semilla, aspecto que se conoce como el tabaco del algodón. Por ello es necesario someter a este tejido a unos procesos de preparación, procesado, acabado y ennoblecimiento, tendentes a mejorar las condiciones físicas y de aspecto de los tejidos.

Dentro de los acabados, los tratamientos más importantes son: *tintura y estampación*, para impartir color al textil de forma general o localizada respectivamente sobre el tejido crudo; y *apresto y acabado*, que consiste en mejorar las características técnicas y las cualidades del tejido, como estabilidad dimensional y consistencia, presencia y apariencia.

Previamente a los acabados se realizan *operaciones de preparación y blanqueo*. El fin de estos tratamientos previos es la eliminación de la impurezas que presentan las fibras textiles y comporta un cambio en la naturaleza del elemento tratado pasando de una naturaleza

hidrófoba a una hidrófila, así como un incremento de la blancura de los tejidos. Entre las operaciones de preparación y blanqueo cabe destacar:³⁰

- Chamuscado. Elimina las fibras que sobresalen de la superficie de los hilos y tejidos.
- Desencolado/desaprestado. Elimina los productos adicionados en el encolado de las urdimbres, en el proceso de tejeduría.
- Descrudado. Elimina la mayoría de las impurezas naturales de las fibras celulósicas, como las ceras naturales.
- Blanqueo. Elimina el color natural que presentan las fibras celulósicas, proporcionándoles un adecuado grado de blanco. Se consigue destruyendo los pigmentos orgánicos y otra materia coloreada que contienen las fibras.⁵

2 Origen del color y su medida

El propiedades ópticas más relacionadas con los tratamientos, aspecto y uso finales de las fibras son el brillo y el color ⁵. El brillo es la intensidad de luz reflejada por la superficie de la fibra y se puede modificar aplicando tratamientos químicos o físicos como por ejemplo la mecerización.²⁰ Respecto al color, la definición que nos facilita la RAE respecto al color, en su primera acepción, nos indica que el color es: *“La sensación producida por los rayos luminosos que impresionan los órganos visuales y que depende de la longitud de onda”* y en su octava acepción que el color es la: *“Propiedad de la luz transmitida, reflejada o emitida por un objeto, que depende de su longitud de*

onda".

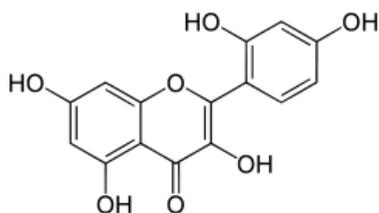
De las descripciones anteriores se desprende que el término color es utilizado para referirse tanto a una percepción (fenómeno psicológico) como a una propiedad relacionada con la reflexión o emisión de luz (fenómeno físico). La medida del color ha de intentar relacionar el fenómeno psicológico (color percibido) con el fenómeno físico (color físico) que provoca la percepción. A causa de esta interrelación, se dice que los fenómenos relacionados con el color son procesos psicofísicos y por tanto la "cuantificación" del color se basa en una medida psicofísica. Lo mismo sucede con la medida de la blancura, pues el blanco es básicamente un color que contiene todos los colores del espectro, siendo descrito a veces como un color acromático.

El algodón natural presenta un color amarillento, y al eliminar ceras e impurezas presenta un color marfil. El color del algodón está causado por pigmentos naturales, a pesar de ser sólo trazas. La presencia de estos pigmentos en algodón está determinada por la variedad del tipo de algodón, por las condiciones de crecimiento, por los agentes atmosféricos (temperatura, humedad, exposición a la luz solar), por la acción de microorganismos, por el polvo, por la fertilización, por el tipo de recolección que se realice y por el posterior almacenamiento y transporte del algodón. A medida que el algodón se deteriora debido a condiciones ambientales, se ve afectado el color al oscurecerse. Así por ejemplo con condiciones extremas de inclemencias meteorológicas, el color puede llegar a ser de un tono gris azulado muy oscuro. Sin embargo, si el crecimiento se detuvo

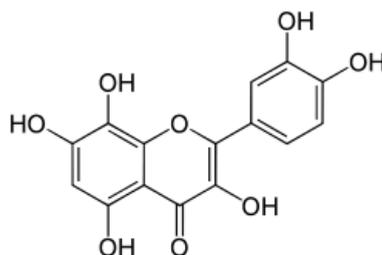
prematuramente por motivos como heladas, sequía, etc., el algodón se caracteriza por un color amarillento.³¹ Por todo ello el conocimiento del origen y del desarrollo de la fibra de algodón es una ayuda para la comprensión de su composición y del origen de su color natural.

Entre los posibles pigmentos que afectan al color de la fibra de algodón se encuentran los pigmentos flavonoides (ej: morina, gossipetina) y las antocianinas³² (Fig. 1.10) que se encuentran en las flores de algodón y las semillas de algodón. También se han detectado otros compuestos como el gossipol (Fig 1.10) o taninos condensados en muestras de algodón de color crema y amarillo.³³

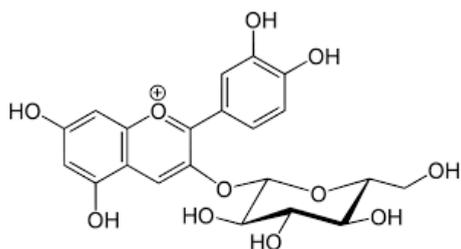
(a)



(b)



(c)



(d)

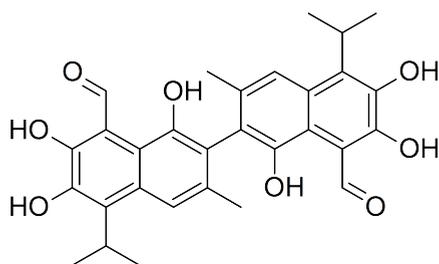


Figura 1.10. Estructuras químicas de: (a) morina, (b) gossipetina, (c) una antocianina (cianidina-3-O-glucósido) y (d) gossipol.

3 Blanqueo del algodón. Situación actual y futuro.

El blanqueo es una operación que tiene por objeto el mejorar el grado de blanco de las fibras y se realiza con sustancias oxidantes. Tradicionalmente el blanqueo de tejidos de algodón se ha realizado utilizando hipoclorito sódico, que puede producir reacciones secundarias formando compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX) y extraíbles (EOX) generando emisiones atmosféricas de dioxinas y cloro.⁹ Otro compuesto oxidante utilizado habitualmente ha sido el clorito sódico, que también puede generar AOX y EOX en las aguas residuales, aunque en una proporción muy inferior al hipoclorito.³⁴ Actualmente, el blanqueo de tejidos de algodón se realiza mayoritariamente utilizando baños que contienen una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hidróxido sódico ($NaOH$) y estabilizadores. De esta manera se evita formación de compuestos orgánicos halogenados en las aguas.^{35,36} Durante el proceso de blanqueo se produce la descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación de agua y oxígeno como productos finales. El problema del peróxido de hidrógeno es el empleo de estabilizadores los cuales presentan muy poca capacidad de bioeliminación.³⁴

Además de la eliminación o degradación de las sustancias responsables del color, durante los tratamientos de blanqueo se producen alteraciones de la celulosa. Las celulosas oxidadas se conocen cómo “oxicelulosas” y pueden ser de dos tipos: *reductoras*,

que contienen grupos aldehídos o grupos carbonilos o *carboxílicas*, que contienen grupos carboxilos. Los tipos de oxixelulosas obtenidos dependen más del pH que del tipo de oxidante empleado. Se ha observado que un aumento del tiempo de tratamiento conduce a mayores contenidos de grupos carboxílicos y carbonilos.

Además de la formación de oxixelulosas, durante la oxidación también puede producirse el acortamiento de cadenas de la celulosa o disminución del grado de polimerización.

Tanto las reacciones de oxidación de celulosa como de acortamiento de cadenas son procesos de degradación que modifican las propiedades de la misma. Por tanto es preciso minimizarlos durante el tratamiento de blanqueo.

3.1 Blanqueo con hipoclorito sódico

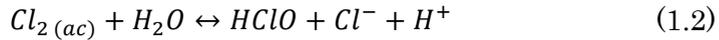
El hipoclorito sódico ($NaClO$) es uno de los oxidantes que se utilizan para el blanqueo de fibras celulósicas. Se emplea a pH alcalino, a temperatura ambiente y da lugar a procesos relativamente largos. En la actualidad está siendo desplazado por el blanqueo con peróxido de hidrógeno debido a problemas derivados de la carga contaminante de los vertidos.

3.1.1 Química del hipoclorito sódico en disolución acuosa.

En disolución acuosa el hipoclorito sódico se hidroliza según la siguiente reacción:^{37,38}



La composición de las disoluciones de hipoclorito depende del pH del medio y está gobernada por las siguientes reacciones:^{37,38}



Siendo los valores de las constantes de equilibrio a 25° C de las reacciones anteriores (1.2) $K_h=4.3 \times 10^{-4}$ y (1.3) $K_d=2.9 \times 10^{-8}$.³⁹

De las dos reacciones anteriores se deduce que en las disoluciones de hipoclorito sódico existen tres especies presentes dependiendo del pH del medio. A pH alcalino predomina según (1.3) el ión hipoclorito, debido a la neutralización de protones por efecto del álcali y el consiguiente desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. A medida que desciende el pH y llegamos al neutro o ligeramente ácido, la especie predominante es el ácido hipocloroso. A pH ácido fuerte, el aumento en la concentración de protones lleva al equilibrio de la reacción (1.2) a desplazarse hacia la izquierda, con lo que la especie más abundante será el cloro molecular.^{37,38}

En la figura 1.11, se observa la distribución relativa de las especies cloradas (cloro, ácido hipocloroso e ion hipoclorito) a 25°C en función del pH, para una concentración de 5×10^{-3} M de cloruro.³⁹

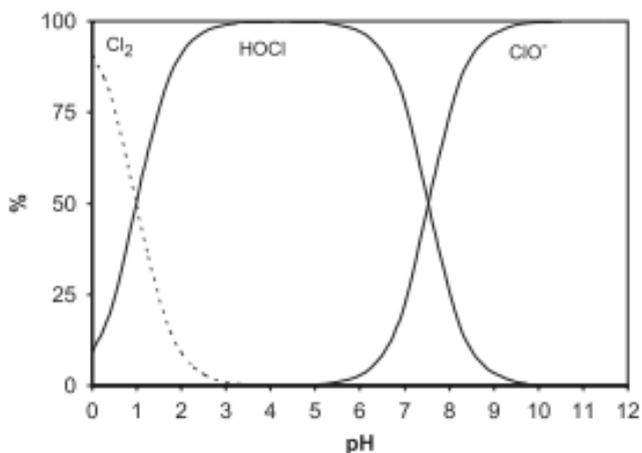


Figura 1.11. Distribución relativa del cloro en sus diversas formas en función del pH.

Adaptado de Deborde and von Guntern, 2008.³⁹

Además de estas especies mayoritarias, en las aguas cloradas se ha descrito la existencia de otras especies secundarias, tales como los iones H_2OCl^+ y Cl_3^- .³⁹ El ion H_2OCl^+ puede estar presente como especie intermedia bajo ciertas condiciones, aunque es de muy poca relevancia en disoluciones diluidas.⁴⁰ El ion tricloruro (Cl_3^-) es un complejo formado entre el cloro molecular y el ion cloruro según:



para cuya constante de equilibrio se ha encontrado un valor de 0.191 a 25 °C.⁴⁰

El ion tricloruro también contiene cloro “activo” o “disponible” (ver más abajo), pero su papel puede despreciarse cuando se clora aguas naturales, con bajos niveles de cloruros, ya que el complejo se encuentra a nivel de traza. Solamente cuando el contenido en ion

cloruro del agua es alto (p.ej. agua de mar) es necesario considerar la formación del complejo.

Cuando el contenido de ion Cl^- se incrementa, la curva de distribución relativa de especies cloradas sufre cambios notables que, al margen de la aparición de Cl_3^- , afectan principalmente a los intervalos de pH en que predominan el cloro molecular y el ácido hipocloroso. Estas variaciones se muestran en la curva de la figura 1.12, calculada para una concentración de $NaCl$ del 2 % en peso (0.346 M) ignorando los efectos de la fuerza iónica (línea continua). Con las correcciones de los coeficientes de actividad iónicos medios estimados con ayuda de la ecuación de Davies,⁴⁰ las curvas de distribución experimentan una variación poco significativa (líneas discontinuas).

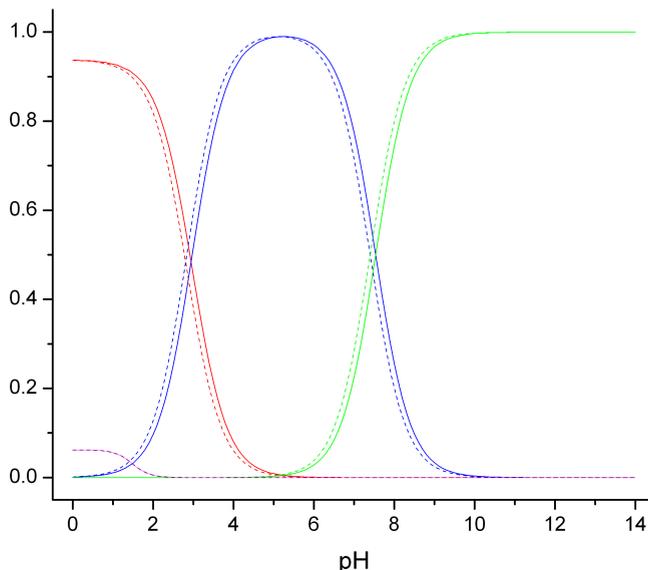
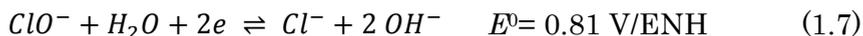


Figura 1.12. Diagrama de especies cloradas en medio acuoso al 2% de $NaCl$ con fuerza iónica nula (línea continua) y fuerza iónica de 0.386 (línea discontinua). Línea roja (Cl_2), azul ($HClO$), verde (ClO^-) y purpura (Cl_3^-). Fuente: elaboración propia

La potente acción desinfectante y blanqueante del cloro y sus derivados se debe a su elevado poder oxidante, tal y como se desprende de los valores de los potenciales estándar de reducción:⁴¹



Las especies cloradas de la lista anterior son equivalentes desde el punto de vista redox. Por ejemplo, todas reaccionan cuantitativamente con dos moles de yoduro para liberar 1 mol de yodo con transferencia de dos moles de electrones (método yodométrico clásico de análisis). Debido a esta equivalencia en el comportamiento redox, es práctica estándar actual la determinación analítica conjunta (método fotométrico de dietil-*p*-fenilendiamina, DPD), sin distinción o especiación, del cloro disuelto y sus especies derivadas, en forma de *cloro libre*:

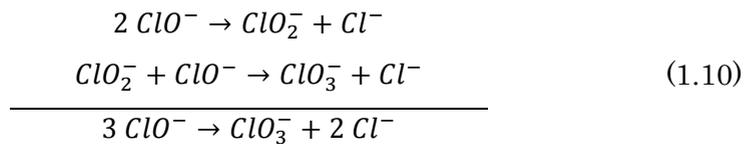
$$\text{Cloro libre} = [Cl_2] + [HClO] + [ClO^-] + [Cl_3^-] \quad (1.9)$$

expresado en mol /L, eq./L o más comúnmente en mg/L como Cl_2 . En medios carentes de amoníaco u otros compuestos orgánicos nitrogenados, con los que el cloro y sus derivados pueden combinarse para formar mono-, di- y tricloraminas (*cloro combinado*), el cloro libre coincide con el cloro total.

Las disoluciones comerciales de hipoclorito que se emplean para la preparación de los baños de blanqueo contienen del 14 al 16% de

cloro activo (cantidad de cloro que desprende una disolución de hipoclorito al ser tratada con ácidos) y un exceso de álcali para mantener el pH entre 11.8 y 13.⁴² Tal y como se deduce de los diagramas de las figuras 1.11 y 1.12 el alto pH de las disoluciones garantiza que el ion hipoclorito sea la especie clorada netamente dominante.

A medida que transcurre el tiempo de almacenaje, las disoluciones de hipoclorito experimentan un proceso de degradación. El pH puede ir descendiendo por absorción de CO_2 atmosférico, produciéndose el paso del hipoclorito a clorato (inactivo como oxidante en las condiciones habituales de blanqueo), en un proceso en dos etapas con clorito como intermediario, según las reacciones 1.10:^{37,38}



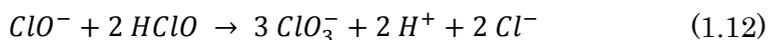
Cuya velocidad está fuertemente influenciada por la concentración de hipoclorito, la temperatura y el pH.

La descomposición del hipoclorito con producción de oxígeno es una reacción competitiva de degradación mucho más lenta:⁴²



Esta reacción sólo es significativa si está catalizada por iones metálicos o por luz UV. En caso contrario la formación de clorato es 8.3 veces más rápida que el desprendimiento de oxígeno.⁴²

A $\text{pH} < 11.5$ la descomposición de hipoclorito para formar clorato está catalizada por ácido. La reacción ocurre entre el hipoclorito y el ácido hipocloroso y es la dominante entre pH de 5 a 10.8:



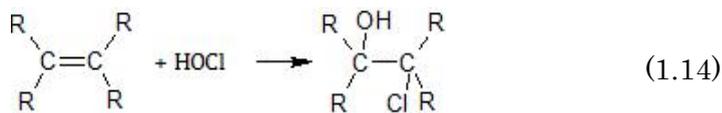
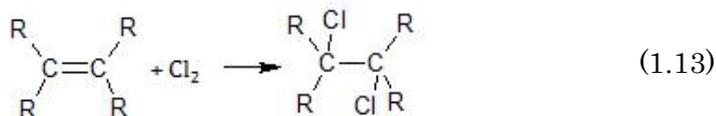
Se ha observado que existe una mayor tendencia al empleo de baños con menor concentración de cloro activo, dado que a concentraciones elevadas este baño es más inestable. La velocidad de blanqueo es independiente de la concentración del cloro activo, siempre dentro de unos límites, pero el desgaste de la fibra y la formación de oxixelulosas es más acentuado a concentraciones elevadas.³⁸

3.1.1 Acción blanqueante

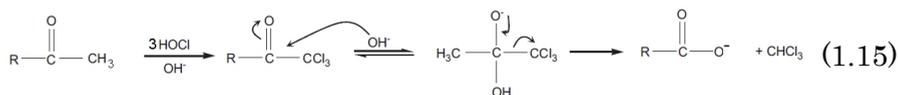
El poder blanqueante del hipoclorito, y en general de las especies de cloro activo, se basa en la ruptura de las insaturaciones o dobles enlaces de los grupos cromóforos.⁴³ Por su carácter electrófilo, las especies cloradas tienden a reaccionar con grupos funcionales ricos en electrones.

La cinética de cloración oxidativa de diversos compuestos orgánicos – olefinas, compuestos aromáticos y fenólicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, alcoholes, aldehídos y cetonas, ácidos grasos insaturados y colorantes azo – se ha estudiado en profundidad.^{39,44–49} Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, se han observado reacciones de adición o de sustitución electrófila.³⁹ A pH ácidos (Cl_2) se produce la cloración completa de los enlaces $\text{C} = \text{C}$ para formar un dihaluro (ec. 1.13), mientras que a pH mayores (HClO/ClO^-) ocurre

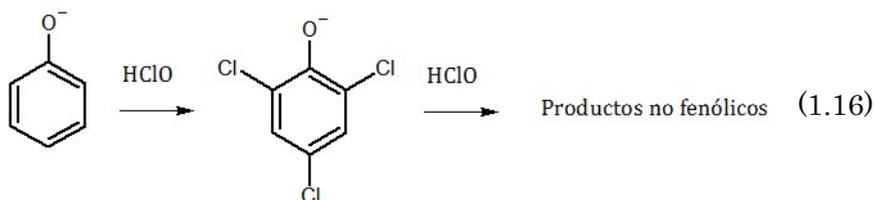
una hidroxilación para formar clorohidrininas (ec. 1.14):⁴³



En los compuestos con grupos $C=O$ (aldehídos, cetonas) la reacción con cloro activo produce una sustitución inicial sucesiva de H por Cl en el carbono α , para acabar obteniendo un grupo carboxílico.³⁹ La reacción está catalizada por OH^- y se ilustra para un aldehído en la ec. (1.15). Los alcoholes se oxidan a aldehídos o cetonas.



En los compuestos aromáticos o aromáticos policíclicos, además de las reacciones específicas que puedan ocurrir en los grupos sustituyentes, se produce la cloración del anillo por sustitución electrófila.^{44,46} Las posiciones más reactivas están determinadas por la presencia de sustituyentes directores. Tomando como modelo la molécula de fenol, la cloración procede de forma escalonada en las posiciones 2, 4 y 6 del anillo (ec. 1.16) y es más rápida en medio alcalino, cuando el fenol se encuentra como fenóxido.³⁹ Tras la cloración, la oxidación continúa para obtener productos no fenólicos.



3.1.2 Degradación de las fibras de celulosa

El blanqueo con hipoclorito produce una oxidación de los carbonos C2 y C3 dentro de los anillos de glucopiranososa. Cuanto mayor es el pH, tanto menos reductora son las oxixelulosas formadas. A pH 10-11, por ejemplo, la proporción entre grupos $COOH:CH_2O:CO$ es 5:1:0.⁹ La oxidación de los C2-C3 sensibiliza los enlaces 1,4-glicosídicos entre unidades de anhidroglucosa, permitiendo su ruptura en cualquier punto de la cadena por acción del álcali. El mecanismo de ruptura se denomina eliminación β -alcoxicarbonílica o reacción de pelado, y conlleva una depolimerización sucesiva de unidades de la cadena celulósica. Además, los fragmentos derivados de esta depolimerización hacen al algodón más susceptible al amarilleo con el tiempo.

En la figura 1.13 se muestran los resultados de fluidez de Birtwell y colaboradores⁵⁰ de una muestra de algodón blanqueado con una solución de hipoclorito sódico con 3 g/L de cloro disponible durante cinco horas. Comparando esta figura con las anteriores figuras 1.11 o 1.12 se observa que la mayor degradación de la celulosa (mayor fluidez) se corresponde con la región donde hay mayor concentración de ácido hipocloroso libre. Esto sugiere que es esta especie la que

daña la celulosa y por tanto es un factor que debe tenerse en cuenta en el lavado posterior al blanqueo.⁹

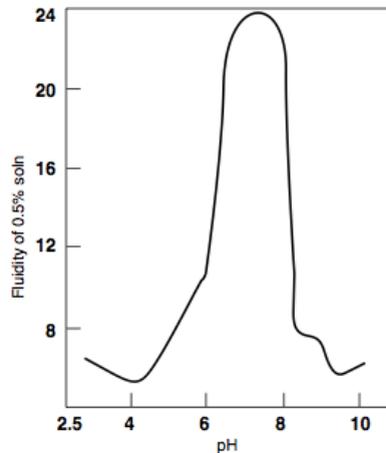


Figura 1.13 Efecto del pH en la degradación de la celulosa por hipoclorito sódico⁹

3.1.3 Procesos industriales de blanqueo con hipoclorito

El hipoclorito se utiliza en procesos por agotamiento a concentraciones de cloro activo entre 1–4 g/L a temperatura ambiente, durante tiempos largos de una a cuatro horas. El pH empleado es alcalino, alrededor de 11.5, que se alcanza con adición de hidróxido sódico.³⁷ Si se trabaja a temperaturas altas se forma clorato, que no posee poder blanqueante.

Una vez finalizado el tratamiento con hipoclorito se realizan las siguientes operaciones:

- Lavado con agua para eliminar los restos de productos químicos.
- Neutralización con ácidos diluidos.

- Lavado con agua.
- Anticloro, consistente en un tratamiento con un reductor para eliminar el cloro residual. Habitualmente 2-3 g/L de bisulfito sódico.
- Lavado con agua.
- Escurrido y secado.

Como todo proceso industrial el blanqueo con hipoclorito tiene unas ventajas e inconvenientes. Entre las ventajas de realizar el blanqueo con hipoclorito destaca:⁹

- Bajo coste químico.
- Bajo riesgo por daño catalítico.
- Bajo coste energético.

Por lo que respecta a los inconvenientes podemos citar:⁹

- Formación de altos niveles de AOX y cloroformo.
- Proceso de blanqueo lento.
- La fibra blanqueada amarillea con el almacenamiento.
- Peligro de dañar la celulosa por la combinación de temperatura y pH.
- Necesidad de descrudado previo al blanqueo.

3.2 Blanqueo con peróxido de hidrógeno

El blanqueo con peróxido de hidrógeno es en la actualidad el más utilizado. El peróxido de hidrógeno es el agente de blanqueo de aplicación más universal; puede emplearse en procesos en baño largo

y corto y a temperaturas entre 20°C y 140°C.

El blanqueo con peróxido se activa mediante adición de álcali; con ello se desplaza el punto de equilibrio de la disociación del H_2O_2 a favor del HO_2^- , que es considerado como el agente blanqueante. Tanto la cuantía de la adición de álcali, como la concentración de peróxido, dependen del procedimiento de blanqueo, de la fibra a blanquear y del tratamiento previo de ésta.

Para evitar desajustes durante el proceso de blanqueo, es necesario emplear estabilizadores, porque sin ellos la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno en medio fuertemente alcalino es extremadamente alta, lo que origina fuertes deterioros de la fibra sin efecto de blanqueo digno de mención.^{51,52}

El objetivo del estabilizador es el de regular la marcha del proceso de blanqueo de tal forma que la descomposición del peróxido se traduzca en la máxima producción posible de radicales blanqueantes, en lugar de oxígeno molecular. Al mismo tiempo el estabilizador debe conseguir que la formación del oxígeno atómico no se produzca de forma demasiado rápida y se genere de forma súbita una cantidad excesiva de especies oxigenadas blanqueantes.^{51,52}

3.2.1 Química del peróxido de hidrógeno en disolución acuosa.

El peróxido de hidrógeno, es un ácido débil, con una constante de disociación muy pequeña ($K_a=1.78 \times 10^{-12}$ a 20 °C).⁵¹



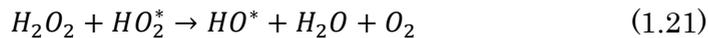
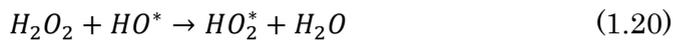
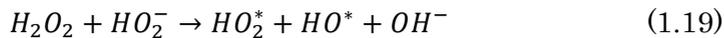
El peróxido de hidrógeno es una especie termodinámicamente inestable, que tiende a desproporcionar de forma espontánea en agua y oxígeno:



El peróxido de hidrógeno no disociado tiene un tiempo de vida relativamente largo. En cambio, el ión hidroperoxilo (HO_2^-) se descompone o reacciona con facilidad. Las disoluciones comerciales concentradas de peróxido de hidrógeno se encuentran aciduladas, para disminuir su disociación y evitar así su descomposición prematura. Además, contienen una serie de aditivos estabilizadores para asegurar largos períodos de vida útil. Entre las sustancias estabilizadoras se encuentran ácido fosfórico (como ajustador de pH), nitratos, silicatos (agente secuestrante de iones metálicos), estannatos y organofosfonatos. La composición exacta varía de un fabricante a otro y se encuentra bajo secreto industrial. El pH del peróxido de hidrógeno comercial es inferior a 3 y la estabilidad del producto a temperatura ambiente es excelente, cuando el pH se mantiene dentro de los límites adecuados. Entre pH 2 y 6, a 100°C y después de varias horas, la concentración del peróxido permanece prácticamente constante.

En medio alcalino, la descomposición del peróxido de hidrógeno se produce más o menos rápidamente según las condiciones particulares de reacción. Se cree que la dismutación de peróxido de hidrógeno sucede con la participación de una serie de intermedios activos, llamados especies de oxígeno reactivas (reactive oxygen species, ROS). Entre ellas se han citado, además del propio peróxido de hidrógeno y su base conjugada, HO_2^- , los radicales hidroxilo (HO^*), hidroperoxilo (HO_2^*) y su base conjugada (ion radical superóxido, O_2^{*-}) y oxígeno molecular en estado singlete (estado electrónico excitado).⁵³

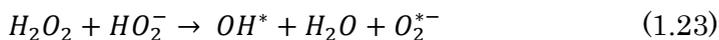
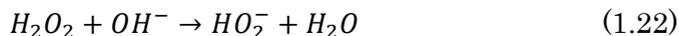
El mecanismo de descomposición aún es objeto de cierta controversia. Algunos autores propusieron una ruta donde los radicales HO^* y HO_2^* (o su base conjugada, O_2^{*-} en medio alcalino) son especies intermedias que participan en una reacción radicalaria en cadena.⁵¹ En ausencia de catalizador metálico, la etapa de iniciación es la reacción entre el H_2O_2 y el anión hidroperoxilo, que ejerce de activador⁵³ (ec. 1.19). A continuación, los radicales formados reaccionan con el peróxido de hidrógeno dando comienzo a la reacción en cadena:



La reacción neta de la secuencia en cadena es la descomposición de H_2O_2 en agua y oxígeno molecular, inactivo para el blanqueo (ec. 1.18):

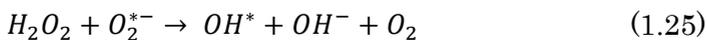


Otros investigadores⁵¹ han propuesto el siguiente esquema reactivo para la descomposición de H_2O_2 en presencia de álcali:



Que da como resultado la reacción global de descomposición (1.18). Nótese también que la ecuación (1.22) representa la hidrólisis básica del peróxido de hidrógeno y la ecuación (1.23) es equivalente a la (1.17), considerando como producto el radical superóxido en lugar de su ácido conjugado.

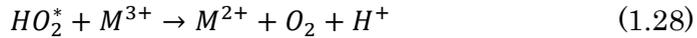
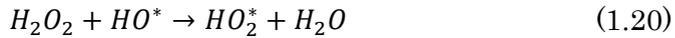
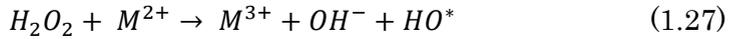
Alternativamente a las reacciones 1.23 y 1.24, la desproporción puede ocurrir mediante un mecanismo en cadena, en el que la reacción 1.23 es la etapa de iniciación, y las etapas de propagación son:



Mientras que la etapa de terminación sería la ecuación 1.24. Se encontró que la contribución del mecanismo en cadena a la descomposición de H_2O_2 es mayor conforme aumenta la temperatura o en presencia de catalizadores metálicos.

Los iones de algunos metales de transición, incluso a nivel de traza, catalizan la descomposición rápida y completa del peróxido de hidrógeno a través de un mecanismo radicalario en cadena^{51,53} en el que se involucran los radicales hidroxilo e hidroperoxilo. La catálisis

se inicia por oxidación de los iones divalentes por parte del peróxido de hidrógeno:



Dentro de los catalizadores, las sales de metales de transición más activas son las de cobre, seguidas por las de hierro, manganeso, cobalto y níquel.

3.2.2 Acción blanqueante del peróxido de hidrógeno.

Si bien hay un consenso general sobre el papel principal que el ion HO_2^- realiza como activador del poder blanqueante del peróxido de hidrógeno en álcali, no hay consenso sobre la naturaleza exacta de la especie reactiva y el papel desempeñado por los radicales libres intermedios, oxígeno “naciente” y otras formas activas de oxígeno (ROS), que se originan en el proceso de descomposición del agua oxigenada.

En presencia de un sustrato blanqueable (u oxidable), los intermedios reactivos formados en la descomposición del peróxido de hidrógeno pueden intervenir en dos procesos adicionales a la desproporción completa en agua y oxígeno molecular. Estos procesos competitivos son el *blanqueo* y el *deterioro o daño* del propio sustrato (fibra textil).

El blanqueo se produce cuando la materia coloreada se solubiliza y desprende del sustrato o bien los sitios cromóforos son alterados o destruidos. Al igual que en el caso del hipoclorito, en el blanqueo con peróxido esta transformación de cromóforos es oxidativa.

La mayoría de pigmentos y sustancias responsables del color natural del algodón crudo (sección 2) contienen cromóforos que estructuralmente están formados por sistemas de dobles enlaces conjugados (insaturaciones, anillos quinoides y grupos carbonilo) con electrones π móviles. La decoloración ocurre cuando la especie oxidante destruye las estructuras π -conjugadas, impidiendo la deslocalización de electrones. Tanto el H_2O_2 o el ion hidroperoxilo, como las diferentes especies radicales que aparecen en el curso de su descomposición, son oxidantes lo suficientemente enérgicos como para atacar a los sistemas cromóforos (tabla 1.2):⁵⁴

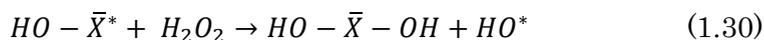
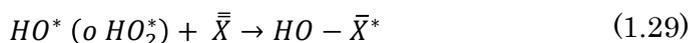
Tabla 1.2. Potenciales estándar y semi-reacción de reducción de diferentes especies oxigenadas reactivas.

Oxidante	Semi-reacción	E^0 , V/ENH
Radical hidroxilo	$HO^* + H^+ + e \rightleftharpoons H_2O$	2.80
Oxígeno atómico	$O + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$	2.42 ⁵⁵
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.763
Radical hidroperoxilo	$HO_2^* + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.65
	$HO_2^* + H^+ + e \rightleftharpoons H_2O_2$	1.44
Ion hidroperoxilo	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	0.88 ⁴¹
Ion radical superóxido	$O_2^{*-} + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons 4OH^-$	0.64*

* Calculado a partir del potencial estándar del radical hidroperoxilo y $pK_a=4.8$ ⁵⁴

La naturaleza y la abundancia relativa exactas del conglomerado de especies oxigenadas activas formadas durante la descomposición del peróxido de hidrógeno dependen fuertemente de las condiciones del proceso. Las especies individuales, muchas de ellas de vida extremadamente corta por su alta reactividad, se interrelacionan entre sí por un conjunto complejo de reacciones paralelas o consecutivas, que incluyen la transferencia de un átomo de hidrógeno, de un protón o de un electrón, o incluso la participación en reacciones en cadena.⁵³ Por esta razón, no es extraño que aún hoy exista considerable controversia respecto a la identidad exacta de la especie blanqueante.

Así, Taher y Cates^{51,56} propusieron un mecanismo en el que los radicales HO^* ó HO_2^* reaccionan con la materia coloreada del tejido, actuando dicha reacción como etapa de terminación del mecanismo en cadena de descomposición de H_2O_2 (ecs. 1.20 y 1.21):



Donde $\bar{\bar{X}}$ representa un sitio o grupo cromóforo y \bar{X} un grupo cromóforo oxidado o decolorado.

Por el contrario, Dannacher y colaboradores⁵³ descartaron el papel de los radicales hidroxilo, hidroperoxilo y del oxígeno molecular en estado singlete, y en su lugar propusieron al ion radical superóxido formado en medio alcalino por desprotonación del radical hidroperoxilo, como la principal especie oxigenada activa en el

proceso de blanqueo. Spiro y Griffith,⁵⁷ en cambio, afirmaron que es innecesario involucrar a otras especies diferentes al H_2O_2 o HO_2^- . De hecho, se ha propuesto que el ion hidroperoxilo puede realizar un ataque nucleófilo a los dobles enlaces carbono-carbono presentes en los cromóforos, para formar dioles.⁵¹

3.2.3 Degradación de las fibras de celulosa.

En el proceso de blanqueo, el peróxido de hidrógeno, además de oxidar las estructuras coloreadas de los pigmentos presentes en las impurezas naturales, puede atacar a las propias cadenas de celulosa. Así el grado de polimerización de la celulosa puede reducirse o puede transformarse en una oxixelulosa.⁵¹ Los grupos principales generados por la oxidación de la celulosa son grupos cetónicos, con muy poca proporción de aldehídos o grupos carboxílicos.⁹ Para celulosas purificadas con peróxido de hidrógeno a pH 9.5-9.7 y 80°C, se ha encontrado una razón entre grupos $COOH:CH_2O:CO$ de aproximadamente 3:1:48.⁵¹ La formación de cetona se produce fundamentalmente en los carbonos con alcoholes secundarios, C2 y C3, del anillo de glucopiranososa, con mayor preponderancia en el C3. Se cree que en medio alcalino, el agente oxidante es el radical hidroperoxilo, que actúa según el siguiente mecanismo (figura 1.14):

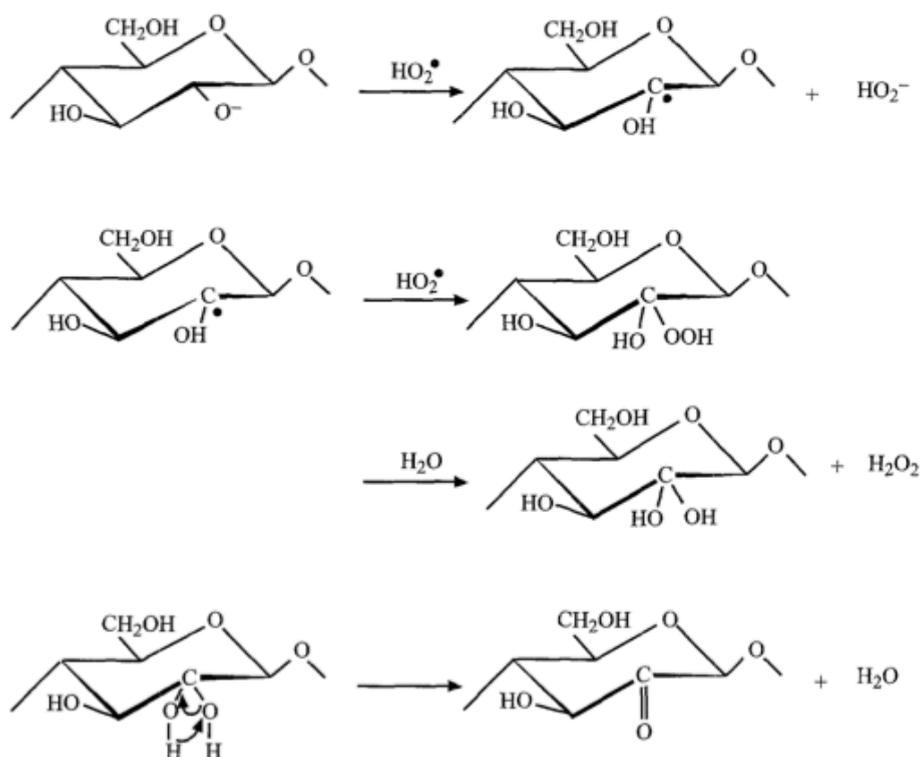


Figura 1. 14. Esquema de ataque a la celulosa en el carbono C2 de un anillo de glucopiranososa⁵¹

Junto con la formación de oxixelulosas, también se produce un fenómeno de escisión de cadenas que conduce a una disminución del grado de polimerización. La fragmentación de la cadena ocurre mediante un proceso llamado eliminación β -alcoxilcarbonílica, semejante al responsable de la denominada erosión o *reacción de pelado* de la celulosa en medio alcalino caliente.¹⁶ En este mecanismo un grupo carbonilo en posición β a un enlace éter, hace a éste último sensible al álcali, favoreciendo la eliminación de un grupo alcoxi y la ruptura del enlace éter.⁵⁸ Cuando el grupo carbonilo se encuentra en

la posición C2 del anillo de anhidroglucosa, se facilita una depolimerización progresiva de la cadena (pelado). Por el contrario, sólo hay escisiones puntuales si el carbonilo se encuentra en la posición C3. Puesto que éste último es el carbono oxidado primordialmente durante el tratamiento con peróxido, la reacción de pelado es insignificante y no se produce el amarilleo del algodón durante el envejecimiento o en tratamientos posteriores.

3.2.4 Procesos industriales de blanqueo con peróxido

Para que el agua oxigenada reaccione, tanto como oxidante como en reacciones de descomposición (auto-oxidación), es necesaria su activación y para ello se requiere la presencia del ión hidroperoxilo. La activación es una de etapas críticas en los procesos de blanqueo con peróxido, y se puede conseguir por el incremento de la temperatura del baño, por la alcalinidad y/o la concentración de peróxido. Así, los procesos de blanqueo de algodón con peróxido se realizan en medio alcalino (2-4 g/L *NaOH*) y requieren de elevadas temperaturas (95°C, 1-2h) o de largos tiempos de tratamiento en frío (30°C, 16-30h).^{51,59}

Para que el blanqueo sea eficiente, es necesario que los intermedios oxigenados reactivos formados en la activación reaccionen selectivamente con la materia coloreada del tejido, en lugar de consumirse para formar oxígeno y agua. También es necesario minimizar la degradación de las propias fibras de celulosa. El control del proceso se denomina *estabilización*. Los estabilizadores más comúnmente utilizados en el blanqueo con peróxido son el silicato

sódico (Na_2SiO_3), las sales de magnesio, agentes dispersantes, agentes acomplejantes y sales de fósforo ($Na_2H_2P_2O_7$).^{37,52} En general, los estabilizadores deben su acción a dos causas:

- Acción tamponadora (amortiguadora) del baño.
- Efecto secuestrante de metales pesados.

Para mejorar la blancura final, en el blanqueo de algodón con H_2O_2 se suelen aplicar abrillantadores ópticos, los cuales contribuyen al aumento de DQO de las aguas residuales y son potencialmente irritantes.³⁴

Como en el anterior proceso, nos encontramos con una serie de ventajas e inconvenientes. Las principales ventajas del blanqueo con peróxido de hidrógeno son:⁹

- No son necesarios unos tratamientos previos exigentes.
- No hay necesidad de usar equipos de materiales especiales, basta con evitar el empleo de hierro y cobre en los equipos.
- El impacto ambiental es menor al no producir AOX.
- Los productos de descomposición del peróxido son oxígeno y agua, medioambientalmente benignos.
- Excelente estabilidad al almacenamiento.
- Produce una fibra blanca, estable al almacenamiento y con buena absorbancia.

Sin embargo las desventajas del blanqueo con peróxido son:⁹

- La descomposición del peróxido.
- Sensible a las impurezas metálicas.

- Los baños necesitan control lo que incrementa el uso de reactivos químicos auxiliares.
- Proceso eficiente a temperaturas elevadas.
- Proceso más caro que el blanqueo con hipoclorito sódico.

3.3 Alternativas a los procesos de blanqueo convencionales

Como consecuencia de una mayor sensibilización medioambiental y del endurecimiento de la normativa ambiental, se han estudiado y se siguen estudiando diferentes métodos o técnicas alternativas a las tradicionales. Con estas técnicas se pretende conseguir un ahorro, bien en energía térmica, bien en agua o bien en el consumo de productos químicos.

A continuación, mostramos las diferentes técnicas alternativas a los procesos de blanqueo convencionales que se están estudiando o se han estudiado, agrupadas en función del mecanismo de blanqueo que se emplea:

- Blanqueo con ácido peracético

El ácido peracético puede ser utilizado como un agente blanqueador, cuando es usado en un pH débilmente ácido, a temperatura relativamente baja entre 50-80°C y con tiempos de blanqueo en función de la temperatura de entre 20-60 minutos. Es un agente blanqueador relativamente eficiente y selectivo.⁶⁰

– Blanqueo mediante el empleo de ozono

El ozono debido a su alta capacidad oxidante puede usarse para oxidar muchas impurezas inorgánicas y orgánicas. Por ello ha sido estudiado en el blanqueo de tejidos de algodón.⁶¹

– Blanqueo mediante el empleo de enzimas

Para realizar el blanqueo del tejido se emplea una enzima, entre las que se encuentran la glucosa oxidasa, la peroxidasa o la lacasa. Los mecanismos empleados en el blanqueo varían en función de la enzima empleada. En el caso de la glucosa oxidasa el blanqueo del tejido se realiza con peróxido de hidrógeno, el cual es producido enzimáticamente por la glucosa oxidasa durante la oxidación de la glucosa.⁶² Las peroxidases se caracterizan por catalizar la oxidación del tejido mediante la reacción con el agente oxidante, en este caso el peróxido de hidrógeno.⁶³ Por otro lado las lacasas son un grupo de enzimas capaces de catalizar la descomposición del cromóforo de los componentes coloreados.⁶⁴

– Blanqueo mediante el uso de activadores en soluciones de peróxido de hidrógeno

El empleo de activadores en soluciones de peróxido de hidrógeno fomenta la formación de compuestos intermedios de tipo perácido. Los activadores de blanqueo son precursores que generan perácidos *in situ* en una solución alcalina de peróxido de hidrógeno. Estos perácidos son los encargados de llevar a cabo el blanqueo oxidativo del tejido.⁶⁵ Los activadores que han sido más ampliamente estudiados son la tetraacetiletildiamina (TAED),⁶⁶ el sulfonato de

nonanoiloxibenceno (NOBS)⁶⁷ y los activadores catiónicos.⁶⁸

- Blanqueo mediante el uso de activadores en soluciones con cloro o derivados del cloro

Soluciones de clorito sódico que son estables en condiciones alcalinas, son activadas mediante acidificación, por lo que se inicia el proceso de blanqueo. Para llevar a cabo estos tratamientos se han empleado compuestos inorgánicos como permanganato potásico,⁶⁹ o bien compuestos orgánicos como hexametilentetramina.⁷⁰

- Blanqueo mediante el empleo de catalizadores

El empleo de catalizadores viene provocado como consecuencia de que la presencia de estos, normalmente iones de metales de transición o de compuestos organometálicos, influyen en la reactividad del peróxido de hidrógeno y los perácidos. Estos compuestos intervienen en la formación de radicales a base de oxígeno, lo cual provoca la oxidación del tejido y por consiguiente se produce el blanqueo del mismo a baja temperatura.⁷¹ Se han empleado desde compuestos basados en manganeso⁵³, a compuestos basados en hierro o cobalto⁷¹, o incluso basados en cobre.⁷²

- Blanqueo mediante el empleo de ultrasonidos

Los ultrasonidos intensifican la difusión de sustancias químicas, por lo tanto mejora los tratamientos en presencia de agua bajo el efecto de las cavitaciones que provoca.⁷³ Por ello esta tecnología se ha empleado conjuntamente con los tratamientos con peróxido de hidrógeno⁷⁴ y ozono,⁷⁵ para potenciar su acción blanqueante.

También se han realizado estudios combinados de utilización de ultrasonidos junto con enzimas sobre tejido de algodón, para mejorar la eficacia de blanqueo.^{76,77}

- Blanqueo mediante el empleo de plasma

Se han realizado diversos estudios donde se ha observado que con el plasma se puede llegar a blanquear el tejido de algodón.⁷⁸

También se han descrito estudios de blanqueo de tejidos mediante métodos basados en la electrólisis, que por su relación directa con el objeto de la presente tesis se describen con más detalle en la sección siguiente.

4 Tratamientos electroquímicos

La RAE define la electroquímica como la: *“Parte de la fisicoquímica que trata de las leyes referentes a la producción de la electricidad por combinaciones químicas, y de su influencia en la composición de los cuerpos”*. Por tanto podemos indicar que es una rama de la química que se ocupa de la interrelación entre la electricidad y los efectos químicos. La gran parte del campo de actuación trata sobre el estudio de cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica mediante reacciones químicas.⁷⁹

Existe un creciente interés en el uso de tecnologías electroquímicas en procesos de producción y tratamientos de descontaminación de

efluentes líquidos, sólidos o gaseosos. Así, se conocen numerosos ejemplos de aplicación de métodos electroquímicos en campos diversos como la industria cloro-sosa⁸⁰ y la depuración de aguas.⁸¹ Las tecnologías electroquímicas han demostrado ofrecer soluciones ventajosas, gracias a sus virtudes inherentes:⁸²

- Medioambientalmente compatibles. El principal reactivo, el electrón, puede ser considerado como un reactivo limpio.
- Versatilidad. Permite el tratamiento de sólidos, líquidos o gases, así como el uso de múltiples configuraciones de reactores y de material electrolítico.
- Eficiencia energética. Los procesos electroquímicos a menudo se realizan a temperaturas más bajas y no necesitan requisitos de presión.
- Seguridad: Los procesos electroquímicos son seguros debido a las condiciones suaves normalmente empleadas, y a que sólo se requiere añadir pequeñas cantidades de sustancias químicas, generalmente inocuas.
- Selectividad: El potencial aplicado puede ser controlado, para así atacar selectivamente a enlaces químicos específicos, evitando la formación de subproductos indeseados o dañinos
- Automatización. Es fácilmente automatizable; se pueden dosificar con una “energía” (voltaje) y una cantidad (corriente eléctrica) ajustada de forma muy precisa, por lo que el control en la formación de oxidantes o reductores es simple
- Bajo coste: El equipamiento requerido y las operaciones son normalmente sencillas y económicas.

Los procesos electroquímicos se caracterizan por presentar procesos redox, en los que se produce una transferencia de electrones entre dos reactivos. En un proceso electroquímico típico, la transferencia electrónica tiene lugar entre el electrolito y el electrodo metálico, normalmente inerte, por medio de una corriente eléctrica.

Los tratamientos electroquímicos se realizan en un reactor constituido por una o varias celdas electroquímicas. Una celda electroquímica (figura 1.15) consta de dos conductores eléctricos denominados electrodos, cada uno de ellos sumergido en una disolución de electrolito, igual o diferente. Para que circule una corriente continua a través de la celda electroquímica es necesario que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico, que las dos disoluciones de electrolito estén en contacto con tal de permitir el movimiento de cargas entre el ánodo y el cátodo y que se produzca una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los dos electrodos, más concretamente entre la superficie de un electrodo y las sustancias de la disolución. Dichas sustancias pueden ser iones o moléculas disueltas, átomos de metal procedentes del propio electrodo o incluso moléculas del propio disolvente. Las sustancias formadas pueden pasar a la disolución, desprenderse como gas o precipitar. Los productos formados en el ánodo por oxidación pueden pasar a la disolución y ser reducidos en el cátodo o viceversa (a no ser que ánodo y cátodo estén separados por una membrana).

Las celdas llamadas electrolíticas se utilizan para producir reacciones electroquímicas a expensas de la energía (aplicación de una corriente externa), lo que da lugar a un consumo energético.

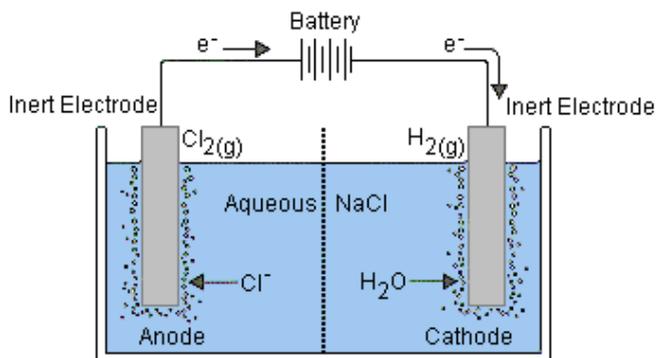


Figura 1.15. Esquema de una célula electroquímica.⁸³

Se dispone de pocos estudios en cuanto a tecnologías electroquímicas empleadas para el blanqueo de tejidos de algodón, aunque podemos encontrar alguno más referido al blanqueo de pulpa de celulosa, en el que se parte de madera para la fabricación de papel.

A continuación, se hace una revisión bibliográfica de lo existente en relación con las técnicas electroquímicas para ambos tipos de blanqueo:

- Blanqueo de pulpa de celulosa por medios electroquímicos

A diferencia de los tejidos de algodón, que son de materiales fibrosos sólidos, no suspendidos y desprovistos de lignina, la pulpa para la obtención de pastas de papel es un material lignocelulósico. En el blanqueo de pulpa, ésta es tratada en forma de pasta suspendida en

el electrolito y por lo tanto fluye con él. Durante la electrólisis se produce la delignificación (disolución parcial de la lignina) y posterior aumento del brillo o grado de blanco de la celulosa suspendida. Además de la obtención de un grado de blanco adecuado, es importante preservar la viscosidad de la pasta dentro de unos márgenes adecuados.

Hay diferentes investigaciones donde se han desarrollado este tipo de procedimientos. Entre las patentes destacan las llevadas a cabo por Seavey y colaboradores⁸⁴ quienes recogen un proceso de blanqueamiento de pulpa de celulosa por electrólisis de una solución de cloruro sódico al 5%, en una cuba con electrodos de platino, con una corriente de $1 A/cm^2$, a una temperatura entre 22-25° y durante 30 minutos, pasando por Pudumjee⁸⁵ que emplea una disolución de cloruro sódico o cloruro de amonio con una concentración del 15%, en una cuba con un ánodo de carbono y un cátodo de carbono o acero inoxidable, con una potencia de 98 vatios y durante 4 horas, hasta Kennedy⁸⁶ o Schwab y colaboradores⁸⁷ quienes proponen un proceso electroquímico por etapas. En la primera se introduce la pulpa en cloro y agua, se retira el exceso de líquido y ese producto es neutralizado con hidróxido sódico, a continuación, la pulpa es separada del líquido y lavada, para finalizar con un tratamiento de blanqueo con hipoclorito. Además ha habido una variedad importante de artículos analizando el proceso que han venido a confirmar el blanqueo por métodos electroquímicos, destacando entre otros los trabajos de Nassar y colaboradores,⁸⁸ cuyas conclusiones principales demuestran que el blanqueo electroquímico es

técnicamente viable y produce una pulpa blanqueada que compite en calidad con la producida por el método químico tradicional en tres etapas. Además de eso también concluye que queda mucho por hacer para perfeccionar el método analizado en el artículo.

- Blanqueo de tejidos de algodón por medios electroquímicos.

En las diferentes fuentes bibliográficas consultadas cabe hacer una distinción entre dos tipos de blanqueo de tejidos, el blanqueo de tejidos crudos o el blanqueo o cambio de color de tejidos tintados.

Respecto a este último, Bechtold y colaboradores han estudiado el tema en profundidad, desarrollando una patente⁸⁹ y diversos artículos en los que el proceso de desteñido ha sido realizado por medio de hipoclorito producido electroquímicamente⁹⁰ o bien por la producción electroquímica de peróxido de hidrógeno⁹¹ para el cambio de color de tejidos tipo vaquero. En ambos casos, el procedimiento consiste en sumergir la tela a decolorar en un tanque que contiene un electrolito y llevar a cabo la electrolisis. La electrólisis puede tener lugar tanto en el mismo tanque en el que se encuentra la tela sumergida como en un segundo tanque comunicado con el tanque que contiene el tejido.

A este grupo de procesos de decoloración de tejidos por medio de técnicas electroquímicas pertenecen también las investigaciones llevadas a cabo por Nishie.⁹²

En cuanto al blanqueo de tejidos de algodón crudo cabe destacar los siguientes desarrollos:

- Kellner⁹³ desarrolló una patente que describe un aparato para el blanqueo de material fibroso en forma de fibras sueltas o láminas, a partir de la descomposición electrolítica de una solución de cloruro sódico. Dicho sistema estaba formado por una cuba electrolítica en la que a través de un sistema de cintas se introducía repetidas veces el material en la cuba para su tratamiento.
- La patente de Vogelsang⁹⁴ indica que el blanqueo de algodón y otros tejidos se producía por la electrolisis en una solución de sal común (40 g/L). Se indica las condiciones técnicas del proceso de electrolisis, que se combina con otras etapas de tratamiento con ácido sulfúrico y sosa cáustica. Se describe también la instalación utilizada, formada por distintos tanques cilíndricos con un sistema de agitación por giro.
- Cooper⁹⁵ desarrolló un procedimiento y celda para el blanqueo electroquímico de telas con fibras celulósicas. La celda que utiliza consiste en un cátodo, que genera una base y opcionalmente peróxido de hidrógeno, y un ánodo, que produce simultáneamente una cantidad equivalente de ácido para la neutralización. El ánodo está separado del cátodo por una barrera como puede ser una membrana porosa. La celda comprende un tanque que contiene una disolución de cloruro de un metal alcalino y medios de conducción de la tela que comprenden al menos dos rodillos giratorios de arrastre para conducir la tela hacia el interior y el exterior del tanque y un

rodillo giratorio central.

- Chong y Chu⁹⁶ emplearon una celda electroquímica para estudiar la viabilidad del blanqueo del algodón mediante peróxido de hidrógeno producido in situ por la electrólisis del oxígeno en presencia de un electrolito alcalino, hidróxido de sodio, en un proceso combinado de desengrasado y blanqueo. Encontraron que la corriente aplicada era un factor crítico.
- Fukatsu y colaboradores^{97,98} estudiaron el blanqueo de tejidos de algodón así como la decoloración de tejidos tintados por medio de la generación de radicales hidroxilo por medio de un ánodo de platino. En ambos artículos se analiza la producción de radicales hidróxilo y el efecto de ellos para llevar a cabo el blanqueo de tejidos tintados de algodón.
- Yuying⁹⁹ estudió un tratamiento electroquímico donde el tejido de algodón se introduce en un baño alcalino con peróxido producido electroquímicamente durante 75-80 minutos, para después pasar el tejido a las etapas de lavado y secado

De las anteriores publicaciones se observa que dos de ellas son de inicio de siglo XX, una del año 2015 y el resto de los años 90. Se observa que el blanqueo de tejidos de algodón es un tema que ha suscitado interés en diferentes épocas. La mayoría de la información disponible se encuentra en forma de literatura patente, mientras que las investigaciones en revistas científicas son muy escasas. Ello justifica la pertinencia de abordar un estudio profundo y sistemático del blanqueo de tejidos por métodos electroquímicos, utilizando

técnicas y tecnologías desarrolladas actualmente.

5 Referencias

1. Brubaker, C. L., Bourland, E. M. & Wendel, J. E. in *Cotton: Origin, History, Technology, and Production* (eds. Smith, C. W. & Cothren, J. T.) 3–31 (John Wiley and Sons, 1999).
2. May, O. L. & Lege, K. E. in *Cotton: Origin, History, Technology, and Production* (eds. Smith, C. W. & Cothren, J. T.) 65–97 (John Wiley and Sons, 1999).
3. Dochia, M., Sirghie, C., Kozłowski, R. M. & Roskwitalski, Z. in *Handbook of Natural Fibres* (ed. Kozłowski, R. M.) 11–23 (Elsevier, 2012).
4. *Handbook of textile fibres*. (Woodhead Publishing Limited, 2006).
5. Gacén Guillén, J. *Fibras textiles: propiedades y descripción: curso básico*. (Universitat Politècnica de Catalunya, 1991).
6. Cotton's Journey, Story of cotton. Available at: <http://www.cottonsjourney.com/Storyofcotton/print.asp>. (Accessed: 1st January 2016)
7. Gacén Guillén, J. & Maillo Garrido, J. *Algodón y celulosa: estructura y propiedades*. (Universitat Politècnica de Catalunya, 1987).
8. Seagull, R., Alspaugh, P., Cotton Incorporated & Texas Tech University. International Textile Center. *Cotton fiber development and processing: an illustrated overview*.

- International Textile Center, Texas Tech University, Lubbock, Tex, 2001 (2001).
9. Hickman, W. S. in *Cellulosics Dyeing* (ed. Shore, J.) 81–151 (Society of Dyers and Colourists, 1995).
 10. Juniper, B. in *Plant Cuticles, an Integrated Functional Approach* (ed. Kerstiens, G.). *New Phytol.* **137**, 371–372 (Bios Scientific Publishers Ltd, 1997).
 11. Kunst, L. & Samuels, A. L. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Prog. Lipid Res.* **42**, 51–80 (2003).
 12. Karmakar, S. R. in *Textile Science and Technology* (ed. Karmakar, S. R.) **12**, 1–48 (Elsevier, 1999).
 13. Rouette, H.K. *Encyclopedia of Textile Finishing*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001).
 14. Wakelyn, P. J. *et al.* in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* 15–20 (CRC Press, 2006).
 15. Tripp, V. W. & Rollins, M. L. Morphology and Chemical Composition of Certain Components of Cotton Fiber Cell Wall. *Anal. Chem.* **24**, 1721–1728 (1952).
 16. Nevell, T. P. in *Cellulosics Dyeing* (ed. Shore, J.) 1–80 (Society of Dyers and Colourists, 1995).
 17. Zhao, H. *et al.* Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **68**, 235–241 (2007).
 18. Hsieh, Y. L. in *Cotton: Science and technology* (eds. Gordon, S. & Hsieh, Y. L.) 3–34 (Woodhead Publishing Limited, 2007).
 19. Wakelyn, P. J. *et al.* in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* 23–68 (CRC Press, 2006).

20. Gordon, S. in *Cotton: Science and technology* (eds. Gordon, S. & Hsieh, Y.-L.) 68–100 (Woodhead Publishing Limited, 2007).
21. Hearle, J. W. S. in *Cotton* 35–67 (Elsevier, 2007).
22. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 3358–3393 (2005).
23. Ridley, B. L., O'Neill, M. A. & Mohnen, D. *Pectins: Structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. Phytochemistry* **57**, (2001).
24. Leclere, L., Cutsem, P. Van & Michiels, C. Anti-cancer activities of pH- or heat-modified pectin. *Front. Pharmacol.* **4**, (2013).
25. Ochoa-Villarreal, M., Aispuro-Hernandez, E., Vargas-Arispuro, I. & ngel, M. Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological Activity of Their Derivatives. *Polymerization* (2012).
26. Martinoia, E. & Rentsch, D. Malate Compartmentation-Responses to a Complex Metabolism. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **45**, 447–467 (1994).
27. Schulze, J. *et al.* Malate plays a central role in plant nutrition. *Plant Soil* **247**, 133–139 (2002).
28. Timpa, J. D. & Burke, J. J. Monitoring organic acids and carbohydrates in cotton leaves by high -performance liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **34**, 910–913 (1986).
29. Guía del exportador de algodón. Available at: <http://www.guiadealgodon.org/>. (Accessed: 1st January 2016)
30. Asociación industrial textil del proceso aldonero. Available

- at: <http://www.aitpa.es/>.
31. Wakelyn, P. J. *et al.* in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* 115–128 (CRC Press, 2006).
 32. Stephens, S. G. Interspecific Homologies between Gene Loci in *Gossypium*. II. Corolla Color. *Genetics* **39**, 712–723 (1954).
 33. Hanny, B. W. Gossypol, flavonoid, and condensed tannin content of cream and yellow anthers of five cotton (*Gossypium hirsutum* L.) cultivars. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 504–506 (1980).
 34. Ministerio de Medio Ambiente. *Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector textil*. (2004).
 35. Riva, M. C. & López Riva, D. AOX and environment. *Bol. Intexter del Inst. Investig. Text. y Coop. Ind.* **109**, 59–67 (1996).
 36. Riva, M. C. & López, D. The environmental impact of effluents from the cotton bleaching process: Chemical and biological parameters. *Bol. Intexter del Inst. Investig. Text. y Coop. Ind.* 51–57 (2001).
 37. Cegarra Sánchez, J. *Fundamentos y tecnología del blanqueo de materias textiles*. (1997).
 38. Cegarra Sánchez, J. *Introducción al blanqueo de materias textiles*. (1966).
 39. Deborde, M. & von Gunten, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment- Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* **42**, 13–51 (2008).
 40. Black & Veatch Corporation. in *White's Handbook of*

- Chlorination and Alternative Disinfectants* 68–173 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
41. *Handbook of Physics and Chemistry*. (CRC Press, 2015).
42. Black & Veatch Corporation. in *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants* 452–527 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
43. Roy Choudhury, A. K. in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (ed. Clark, M.) 64–149 (Elsevier, 2011).
44. Gallard, H. & von Gunten, U. Chlorination of Phenols: Kinetics and Formation of Chloroform. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 884–890 (2002).
45. Gallard, H., Leclercq, A. & Croué, J. P. Chlorination of bisphenol A: Kinetics and by-products formation. *Chemosphere* **56**, 465–473 (2004).
46. Hu, J., Jin, X., Kunikane, S., Terao, Y. & Aizawa, T. Transformation of Pyrene in Aqueous Chlorination in the Presence and Absence of Bromide Ion: Kinetics, Products, and Their Aryl Hydrocarbon Receptor-Mediated Activities. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 487–493 (2006).
47. Gibson, T. M., Haley, J., Righton, M. & Watts, C. D. Chlorination of fatty acids during water treatment disinfection: Reactivity and product identification. *Environ. Technol. Lett.* **7**, 365–372 (1986).
48. Oliveira, D. P. *et al.* Mutagenic Compounds Generated from the Chlorination of Disperse Azo-Dyes and Their Presence in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 6682–6689 (2006).
49. Nadupalli, S., Koorbanally, N. & Jonnalagadda, S. B. Kinetics

- and Mechanism of the Oxidation of Amaranth with Hypochlorite. *J. Phys. Chem. A* **115**, 7948–7954 (2011).
50. Birtwell, C., Clibbens, D. A. & Ridge, B. P. The Chemical Analysis of Cotton-Oxycellulose, Part I. *J. Text. Inst. Trans.* **16**, T13–T52 (1925).
51. Zeronian, S. H. & Inglesby, M. K. Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide. *Cellulose* **2**, 265–272 (1995).
52. Reiche, A., Behnke, J. & Brauer, H. D. Oxygen bleaching of cotton linters by disproportionation of hydrogen peroxide. Patente no. US5322647A (1994).
53. Dannacher, J. J. Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry. *J. Mol. Catal. A Chem.* **251**, 159–176 (2006).
54. Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **109**, 6570–631 (2009).
55. Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671–698 (1993).
56. Taher, A. M. M. & Cates, D. M. Bleaching Cellulose: Part I. A Free Radical Mechanism. *Text. Chem. Color.* **7**, 30–34 (1975).
57. Spiro, B. M. & Griffith, W. P. The mechanism of hydrogen peroxide bleaching. *Text. Chem. Color.* **29**, 12–13 (1997).
58. Wakelyn, P. J. *et al.* in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* 69–106 (CRC Press, 2006).
59. Topalovic, T., Nierstrasz, V. A. & Warmoeskerken, M. M. C. G. Model system for mechanistic study of catalytic bleaching of cotton. *Fibers Polym.* **11**, 72–78 (2010).

60. Winkler, J., Smith, E. R. & Compton, R. G. A Study of the Mechanism of Bleaching Cotton Using Peracids and Hydrogen Peroxide as Model Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **195**, 229–240 (1997).
61. Perincek, S. D., Duran, K., Korlu, A. E. & Bahtiyari, İ. M. An Investigation in the Use of Ozone Gas in the Bleaching of Cotton Fabrics. *Ozone Sci. Eng.* **29**, 325–333 (2007).
62. Buschle-Diller, G., Yang, X. D. & Yamamoto, R. Enzymatic Bleaching of Cotton Fabric with Glucose Oxidase. *Text. Res. J.* **71**, 388–394 (2001).
63. Schacht, H., Kesting, W. & Schollmeyer, E. Perspectives on enzymatic processes in textile finishing. I. New methods for bleaching cotton using enzymes. *Textilveredlung* **30**, 237–243 (1995).
64. De, P. Denim washing and finishing: a review. *Man-Made Text. India* **41**, 129–131 (1998).
65. Lim, S.-H., Lee, J. J., Hinks, D. & Hauser, P. Bleaching of cotton with activated peroxide systems. *Color. Technol.* **121**, 89–95 (2005).
66. Shao, J., Huang, Y., Wang, Z. & Liu, J. Cold pad-batch bleaching of cotton fabrics with a TAED/H₂O₂ activating system. *Color. Technol.* **126**, 103–108 (2010).
67. Cai, J. Y., Evans, D. J. & Smith, S. M. Bleaching of with TAED and NOBS activated peroxide systems. *AATCC Rev.* **1**, 31–34 (2001).
68. Lim, S.-H., Gursoy, N. C., Hauser, P. & Hinks, D. Performance of a new cationic bleach activator on a hydrogen peroxide

- bleaching system. *Color. Technol.* **120**, 114–118 (2004).
69. Abdel-Halim, E. S. An effective redox system for bleaching cotton cellulose. *Carbohydr. Polym.* **90**, 316–21 (2012).
70. Abdel-Halim, E. S. Simple and economic bleaching process for cotton fabric. *Carbohydr. Polym.* **88**, 1233–1238 (2012).
71. Hage, R. & Lienke, A. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 206–222 (2005).
72. Yin, C. *et al.* Low-temperature bleaching of cotton fabric using a copper-based catalyst for hydrogen peroxide. *Color. Technol.* **131**, 66–71 (2015).
73. Farooq, A., Ashraf, M. A. & Mohsin, M. Effect of conventional and ultrasonic assisted bleaching on colour fastness properties of reactive dyed cotton fabric. *Asian J. Chem.* **25**, 5960–5964 (2013).
74. Moses, J. J. & Jagannathan, K. Bleaching of cotton using hydrogen peroxide in ultrasonic energy and dyeing. *Colourage* **43**, 19–24 (1996).
75. Eren, H. A., Avinc, O., Erişmiş, B. & Eren, S. Ultrasound-assisted ozone bleaching of cotton. *Cellulose* **21**, 4643–4658 (2014).
76. Vankar, P. S. & Shanker, R. Ecofriendly ultrasonic natural dyeing of cotton fabric with enzyme pretreatments. *Desalination* **230**, 62–69 (2008).
77. Davulcu, A., Eren, H. A., Avinc, O. & Erişmiş, B. Ultrasound assisted biobleaching of cotton. *Cellulose* **21**, 2973–2981 (2014).

78. Zille, A., Oliveira, F. R. & Souto, A. P. Plasma Treatment in Textile Industry. *Plasma Process. Polym.* **12**, 98–131 (2015).
79. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, (John Wiley and Sons, 2001).
80. Crook, J. & Mousavi, A. The chlor-alkali process: A review of history and pollution. *Environ. Forensics* **17**, 211–217 (2016).
81. Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* **38**, 11–41 (2004).
82. Rajeshwar, K. & Ibanez, J. G. in *Environmental Electrochemistry* 361–497 (Elsevier, 1997).
83. Bodner Research Web. Electrolytic Cells. Available at: <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/faraday.php>. (Accessed: 18th February 2018)
84. Seavey, F. R., Phillips, A. J. & Fredrich, O. Bleaching cellulose. Patente no. US1975590 (1934).
85. Pudumjee, F. D. Improvements in or relating to the production of bleached pulp for the manufacture of paper and for like purposes. Patente no. GB942958A (1963).
86. Kennedy, A. M. Process for bleaching wood pulp. Patente no. US25234439A (1943).
87. Schwab, G., Lee, M.-T. & Bentley, J. W. Electrochemical bleaching of wood pulps. Patente US no. 4617099 (1986).
88. Nassar, M., Fadaly, O. & Sedahmed, G. A new electrochemical technique for bleaching cellulose pulp. *J. Appl. Electrochem.* **13**, 663–667 (1983).
89. Bechtold, T., Schrott, W. & Maier, P. Changing the color or dyed textile substrates. Solicitud de Patente no. US

- 2005/0028291 A1 (2005).
90. Bechtold, T., Turcanu, A., Campese, R., Maier, P. & Schrott, W. On-site formation of hypochlorite for indigo oxidation – Scale-up and full scale operation of an electrolyser for denim bleach processes. *J. Appl. Electrochem.* **36**, 287–293 (2005).
91. Bechtold, T., Turcanu, A. & Schrott, W. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. *Diam. Relat. Mater.* **15**, 1513–1519 (2006).
92. Nishie, M. Decoloration of colored clothes. Patente no. JPH1136173A (1999).
93. Kellner, C. Apparatus for bleaching fibrous materials. Patente no. US579236 (1897).
94. Vogelsang, A. A. Electrolytic bleaching of cotton. Patente no. US867452 (1907).
95. Cooper, J. F. Electrochemical mercerization, souring, and bleaching of textiles. Patente no. US5456809A (1995).
96. Chong, C. L. & Chu, P. M. Bleaching cotton based on electrolytic production of hydrogen peroxide. *Am. Dyest. Report.* **87**, 13–19 (1998).
97. Fukatsu, K. & Kokot, S. Bleaching of cotton fabric by electrogenerated species-decoloration of coloring matter by electrolysis. *Text. Res. J.* **70**, 340–346 (2000).
98. Fukatsu, K., Kokot, S. & Schweinsberg, D. P. Bleaching cotton fabric with electrogenerated oxygen-the role of hydroxyl and superoxide radicals. *Text. Res. J.* **69**, 769–775 (1999).
99. Yuying, W. Electrochemical pretreatment technology for pure cotton fabric. Patente no. CN104420179A (2015).

2

Planteamiento y objetivos de la tesis

En este capítulo se formulan las hipótesis y se fijan los objetivos de la presente tesis.

1 Planteamiento del estudio

Como ya se ha comentado a lo largo de la introducción, para facilitar la tintura o conseguir un determinado acabado, las fibras celulósicas necesitan de algún tipo de tratamiento previo, que consistirá en la eliminación de impurezas naturales o añadidas. Uno de los más importantes es el blanqueo oxidativo, que se realiza por inmersión en

soluciones de hipoclorito sódico, clorato sódico o peróxido de hidrógeno. Sin embargo estos productos son inestables lo que dificulta la reproducibilidad del proceso e impone medidas de seguridad en el almacenaje y manipulación.

En cambio, estos oxidantes pueden ser fácilmente generados en planta (on site) por vía electroquímica. La producción electroquímica de oxidantes como el hipoclorito o el cloro es una tecnología madura y competitiva que está completamente implantada en la industria química de base (síntesis Cloro-Sosa). Además desde mediados de siglo pasado, los esfuerzos investigadores y de innovación han sido constantes en el campo del desarrollo de electrocatalizadores más eficientes y duraderos, para adaptar estas tecnologías al tratamiento de aguas residuales. Así, los métodos de electro-cloración y métodos basados en generación electroquímica de H_2O_2 (incluyendo electro-Fenton) se han posicionado con éxito entre los llamados métodos de oxidación avanzada de contaminantes (AOPs), que se caracterizan por generar agentes fuertemente oxidantes en condiciones de temperatura y presión próximas a las estándar para la eliminación eficiente de contaminantes refractarios en aguas residuales industriales y para la desinfección de aguas residuales urbanas.

Como consecuencia de lo anterior, en esta tesis se formula el planteamiento del estudio llevado a cabo con las siguientes hipótesis:

– Hipótesis 1.

Los métodos de electro-oxidación indirectos, como los de producción anódica de especies cloradas oxidantes y los basados en la electrogeneración de peróxido de hidrógeno, pueden aplicarse al blanqueo de tejidos crudos de algodón, adaptando las tecnologías existentes de electro-cloración y de electrogeneración de H_2O_2 , utilizando los diseños de reactores y los materiales electrocatalizadores comerciales actuales al tratamiento de un material sólido como es un tejido.

– Hipótesis 2.

Se pueden concebir dos aproximaciones básicas al problema del blanqueo de tejidos mediante producción electroquímica indirecta de oxidantes.

a) Blanqueo ex situ. Consiste en la producción de una solución de concentración controlada de oxidante en un reactor electroquímico y su envío a un tanque externo en el que se sitúa el material textil a tratar.

b) Blanqueo in situ. A diferencia del anterior, el material textil a tratar se ubica en el interior del reactor electroquímico, confinado en contacto con la superficie del electrodo en el que se electrogenera el agente blanqueante.

Se espera que esta segunda aproximación sea más eficiente que la primera puesto que el tejido a blanquear se encuentra localizado en el mismo lugar en que se genera el oxidante, de modo que se puede encontrar en un entorno con una concentración local más alta y un régimen más eficiente de transferencia de materia del oxidante en

condiciones operacionales de menor coste energético (menor corriente y voltaje de celda).

– Hipótesis 3.

La aplicación de este tipo de tecnología al blanqueo de tejidos ofrece interesantes ventajas:

- El oxidante se genera de manera eficiente en la cantidad y momento preciso de su utilización, por lo que se mejora el control, reproducibilidad y seguridad del proceso al evitar el transporte, almacenaje y manipulación de productos peligrosos.
- La producción electroquímica bajo demanda permite reducir el tamaño de las instalaciones dado que no es necesario el almacenaje de estos productos peligrosos, sino únicamente de sus precursores, que son compuestos baratos e inocuos que no requieren de instalaciones especializadas ni la adopción de medidas especiales de seguridad y prevención de riesgos laborales.
- Las condiciones operacionales pueden ser suaves (presión y temperatura ambientes) y dada la alta eficiencia energética consustancial a las tecnologías electroquímicas comportar un ahorro energético considerable.
- El gran rendimiento material en la producción electroquímica de oxidantes y la adaptabilidad de la metodología electroquímica a la cantidad de material textil a tratar supone un ahorro de reactivos y recursos.

En suma, las tecnologías electroquímicas propuestas pretenden que el proceso sea sostenible y respetuoso con el medio ambiente durante todas las fases del proceso, siguiendo así los principios de la Química Verde.

2 Objetivos

De acuerdo con las hipótesis anteriores, los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral son: a) El estudio a escala de laboratorio de la configuración (in situ vs. ex situ) y condiciones operacionales óptimas para el blanqueo máximo de tejidos de algodón mediante electro-cloración, es decir, mediante la producción electroquímica de oxidantes clorados (hipoclorito, cloro y otras especies relacionadas) usando como electrolito precursor un cloruro de metal alcalino y b) Estudio a escala laboratorio de la configuración (in situ vs. ex situ) y condiciones operacionales óptimas para el blanqueo máximo de tejidos de algodón mediante procesos basados en la electrogeneración de H_2O_2 en ausencia o presencia de catalizadores de hierro (proceso electro-Fenton) usando oxígeno o aire como precursor de peróxido de hidrógeno.

Respecto a los tejidos tratados, los objetivos son:

- Caracterización de las propiedades físico-químicas (espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia

total atenuada (FTIR-ATR, Fourier transform infrared spectroscopy -Attenuated total reflectance), microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning electron microscope), ensayos de tracción y grado de polimerización) de las muestras tratadas por los procedimientos anteriores y comparación con las correspondientes a los tejidos crudos, con el fin de comprobar si se preservan las necesarias para obtener un producto de calidad y apto para los acabados posteriores que usualmente reciben los tejidos blanqueados de algodón.

- Evaluación de la carga contaminante de los efluentes procedentes del proceso de blanqueado mediante las tecnologías electroquímicas aplicadas.
- Comparación de los resultados con los obtenidos mediante la aplicación de técnicas de cloración y oxidación con peróxido de hidrógeno en baño convencional.

3

Métodos experimentales y técnicas de caracterización y análisis

En este capítulo se describe de forma resumida la metodología experimental relativa a la preparación de las telas y los procesos de electrólisis, así como los principios y métodos de las técnicas empleadas en la caracterización de los tejidos de algodón. También se hace referencia a los métodos analíticos utilizados para determinar la variación de la composición y carga contaminante que los baños electrolíticos experimentan durante los procesos de blanqueo. En los capítulos sucesivos se expondrá con mayor detalle los procedimientos concretos adoptados en cada estrategia de blanqueo y se especificará los materiales y los reactivos empleados.

1 Procesos electrolíticos de blanqueo

Para el desarrollo de los diferentes experimentos se han realizado electrólisis en diferentes medios y condiciones. Tal y como se explicó en el capítulo 1, la electrólisis consiste en la descomposición de una sustancia en disolución por aplicación de corriente eléctrica. En el ámbito de esta tesis, dicha descomposición se traduce en la generación de especies oxidantes que puedan realizar el trabajo del blanqueo del tejido de algodón.

Para llevar a cabo todo proceso electrolítico se necesita como elementos indispensables:

- Una celda electroquímica. Según el tipo y configuración de celda, los elementos constituyentes de la misma (separadores de compartimentos, entradas y salidas de electrolito, promotores de turbulencia y distribuidores de flujo), así como la conexión eléctrica, varía.
- Un par de electrodos (ánodo y cátodo) situados en dicha celda.
- Una fuente de corriente/voltaje continua.

Además de estos elementos, es también conveniente el uso de una serie de equipamiento auxiliar que facilita el control y monitorización del proceso electrolítico en cualquier instante.

Las reacciones electrolíticas comienzan cuando se impone un potencial externo mayor que el potencial reversible de la celda. Esto se consigue mediante la aplicación de un voltaje de celda constante, mientras que la corriente que circula es una variable en función del

tiempo, o bien forzando la circulación de una corriente continua constante a través de la celda. En este último caso, el voltaje de celda se adapta al valor de la corriente y es una variable que puede cambiar con el tiempo. Para la realización de los diferentes trabajos expuestos en esta tesis se ha empleado ésta última técnica, denominada electrólisis galvanostática.

1.1 Celdas electroquímicas.

La celda electroquímica es el elemento esencial de cualquier proceso electroquímico. Su diseño condiciona el transporte de materia, la distribución hidráulica, de corriente y potencial, la eficiencia en la disipación de calor y cómo se realizará la conexión eléctrica. En muchas ocasiones una elección acertada del tipo de celda determina la viabilidad industrial de un proceso electroquímico.

En el presente trabajo se han utilizado dos tipos básicos de celda: una celda de tipo filtro-prensa y una celda cilíndrica de tipo tanque agitado discontinuo.

1.1.1 Celda filtro-prensa.

Las celdas filtro-prensa son celdas de flujo en las que el electrolito se bombea en el interior de compartimentos definidos por electrodos bi- o tri-dimensionales paralelos separados por juntas o espaciadores y, si se necesita, separadores o membranas. Todos estos componentes se encuentran apilados y convenientemente comprimidos por medio de tornillos.

Las principales ventajas de este tipo de reactor electroquímico son la simplicidad de su diseño y su versatilidad. La concepción modular de su diseño permite usar la celda filtro-prensa en diversas configuraciones, adaptadas a multitud de procesos. Esta característica facilita enormemente su escalado, ya sea mediante un incremento en la superficie de los electrodos, del número de pares de electrodos por módulo o del número de módulos.

Las celdas filtro-prensa se han utilizado en los estudios de blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-cloración, es decir, por generación electrolítica de oxidantes clorados. Las celdas se han construido para albergar electrodos paralelos bi- o tridimensionales de 100 cm² de área geométrica separados por canales de flujo rectangulares. Las celdas empleadas constan de un solo módulo con un par de electrodos (ánodo y cátodo).

El diseño concreto y los elementos constituyentes del módulo, así como su ensamblaje, ha dependido de la ubicación del tejido a blanquear en el dispositivo de electrólisis. Se han ensayado dos tipos de ubicaciones:

- a) En un depósito o tanque anexo, que cumple la función de reservorio de electrolito para la recirculación del mismo a través de la celda filtro-prensa y, en este caso particular, sirve como tanque de blanqueo. El tejido se ubica, por tanto, fuera de la celda y este tipo de tratamientos se denominan tratamientos “ex situ”.

- b) En el interior de la celda filtro-prensa y en contacto directo con el ánodo. En esta disposición la propia celda constituye el tanque de blanqueo, que recibe electrolito en recirculación de un depósito anexo. Este tipo de tratamientos reciben la denominación de tratamientos “in situ”.

Además, la separación o no de compartimentos de la celda filtro-prensa también condiciona el tipo y número de elementos a incluir en el módulo.

1.1.1.1 Celda filtro-prensa para tratamientos “ex situ”.

La celda-filtro prensa de un solo compartimento (celda no dividida) es de diseño semejante al descrito por Molina et al.¹. La celda consta de un compartimento central fabricado en PVC, en el que se han practicado múltiples canales de flujo, para promover una distribución uniforme y turbulenta de fluido en su interior. Como diferencia respecto al descrito por Molina et al.¹, el orificio de salida se encuentra en la parte superior del distribuidor para facilitar la evacuación de gases. A ambos lados del compartimento distribuidor se disponen los electrodos, ánodo y cátodo. Entre los elementos anteriores se intercalan juntas de silicona para evitar fugas de electrolito. El conjunto se comprime con ayuda de placas de apriete de acero y tornillos pasantes. En la figura 3.1 se muestra una vista en despiece de la composición del conjunto. En esta disposición la distancia interelectródica es de entre 11 y 13 mm.

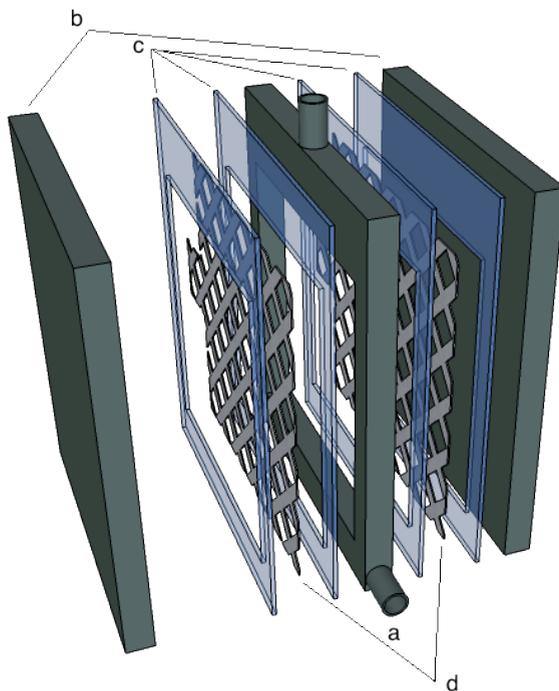


Figura 3.1. Despiece célula filtro-prensa sin dividir para tratamientos ‘ex situ’, a) distribuidor, b) placas laterales de apriete, c) juntas de silicona y d) electrodos. Fuente: Elaboración propia.

En las celdas con compartimento anódico y catódico separados (celdas divididas), se dispone de dos distribuidores de flujo, para anolito y catolito respectivamente, separados por una membrana de intercambio iónico. La disposición de los elementos se ilustra en el esquema de la figura 3.2. De nuevo se interponen juntas de silicona para evitar fugas de electrolito. En este tipo de configuración la distancia interelectródica aumenta hasta 25-28 mm.

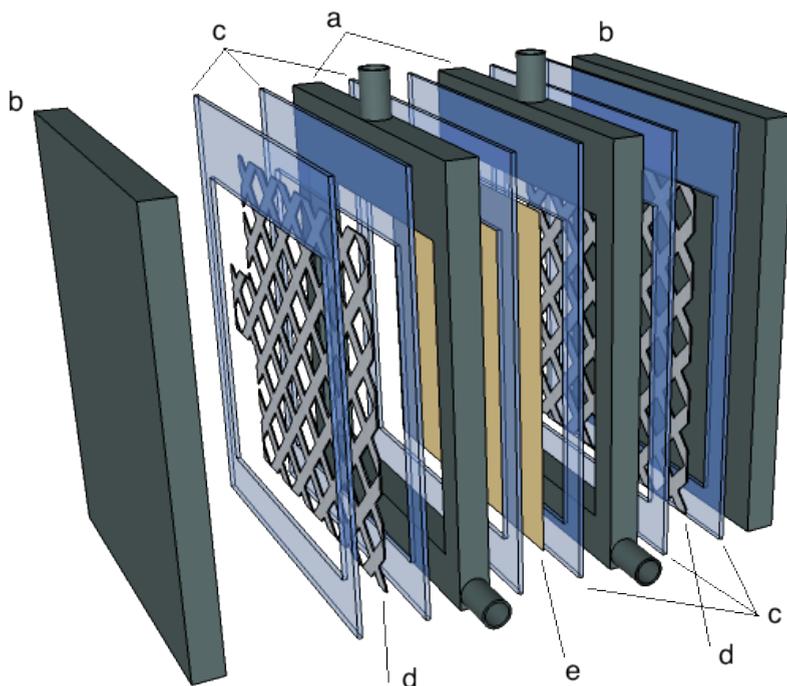


Figura 3.2. Despiece célula filtro-prensa dividida para tratamientos 'ex situ', a) distribuidor, b) placas laterales de apriete, c) juntas de silicona, d) electrodos y e) membrana. Fuente: Elaboración propia.

Las membranas utilizadas fueron del tipo IONAC®, mod. MC-3470 (catiónica) y MA-3475 (aniónica) fabricada por Lanxess-Sybron Chemicals Inc.

1.1.1.2 Celda filtro-prensa para tratamientos "in situ".

En estos tratamientos la celda filtro-prensa utilizada es un diseño basado en el utilizado por nuestro grupo para el tratamiento electroquímico de carbón activado granular²⁻⁵ y posteriormente adaptado al tratamiento de carbones activados con estructura

textil,^{6,7} y de forma más general a cualquier material textil.⁸

La celda consta de un compartimento rectangular inferior de entrada de flujo y otro compartimento superior idéntico de salida. El tejido a blanquear se inserta en el interior de la celda en contacto con el ánodo. Entre todos estos elementos se intercala una serie de juntas o espaciadores de silicona. El conjunto se apila y comprime en una disposición horizontal mediante placas de apriete de acero y tornillos pasantes. El electrolito entra en la celda por la cámara de flujo inferior, y circula transversalmente al conjunto electrodos-tejido (configuración “flow-through”) hasta llegar finalmente al compartimento de salida superior. Tanto el ánodo como el cátodo son electrodos en forma de malla o rejilla para permitir el tránsito de electrolito. Además en el compartimento de salida de PVC se ha dispuesto de una conexión por medio de un tubo capilar luggin para el electrodo de referencia.

Se ha analizado el efecto de dos ubicaciones relativas distintas de la tela respecto a los electrodos: i) cátodo-ánodo-tejido y ii) ánodo-tejido-cátodo. En la primera opción el tejido se posiciona fuera de la cámara interelectródica. En la segunda opción, el tejido se intercala en el espacio interelectródico. La figura 3.3 muestra una vista detallada de la celda con todos sus elementos constituyentes en las dos ubicaciones del tejido ensayadas.

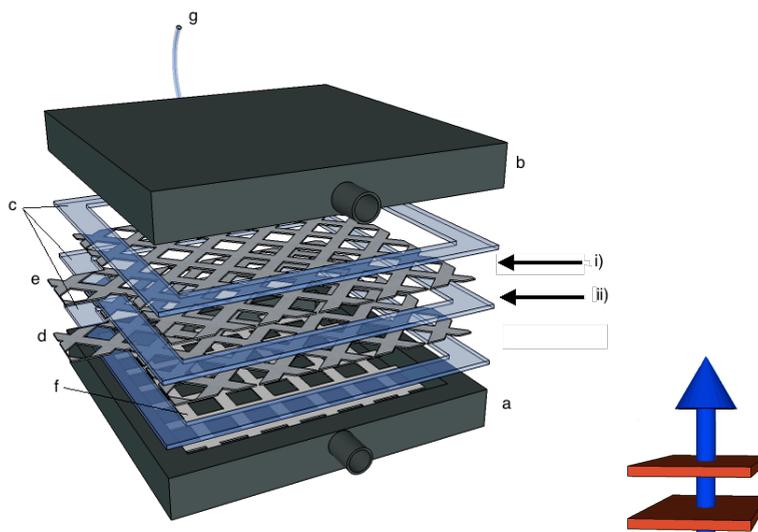


Figura 3.3. Despiece célula filtro-prensa para tratamientos 'in situ', a) distribuidor inferior (entrada), b) salida, c) juntas de silicona, d) y e) electrodos (d cátodo en i) y ánodo en ii)), f) generador de turbulencias, g) luggin; ubicación de los tejidos i) distribución cátodo-ánodo-tejido, y ii) distribución ánodo-tejido-cátodo. El croquis de la derecha define flujo del electrolito a través de los electrodos. Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en la figura 3.3, el compartimento de entrada de fluido alberga una malla que actúa como generador de turbulencia. La malla utilizada es de fibra de vidrio recubierta de politetrafluoroetileno (0,8 mm de espesor, 23 % PTFE y dimensión de malla 2.0x2.0 mm, Fiberflon GmbH&Co). Para evitar el contacto entre los electrodos y para inmovilizar la tela se ha empleado una malla de nylon. La distancia entre electrodos se ha mantenido constante y ha sido de entre 2 a 3 mm para todos los tratamientos realizados con esta disposición.

1.1.2 Celda discontinua de tanque agitado.

Este tipo de celdas son equivalentes a los reactores “batch” o discontinuos, y por tanto, contienen un volumen fijo de electrolito sin flujo de entrada y salida. Son celdas de forma cilíndrica en las que el electrolito está continuamente agitado. Este tipo de celda es de construcción y manejo muy simple y se ha empleado en los estudios de blanqueo basados en la electro-generación de peróxido de hidrógeno.

En este trabajo se han usado varios tipos de celdas de estas características:

- Celdas cilíndricas de PVC de 8 cm de diámetro con dos compartimentos dispuestos concéntricamente y con una capacidad máxima de 250 mL en cada compartimento. El compartimento interno es el compartimento catódico, mientras que el exterior es el anódico. Los compartimentos se hallan divididos con una membrana del tipo IONAC®, mod. MC-3470 (catiónica) fabricada por Lanxess-Sybron Chemicals Inc.
- Celdas cilíndricas de vidrio no divididas de 10.5 cm de diámetro y capacidad de 1000 mL, en las que se ha tratado un volumen de 850 mL ó de 6 cm de diámetro y con una capacidad de 250 mL.

En la figura 3.4 se muestra los esquemas detallados de las celdas cilíndricas usadas y sus elementos constituyentes.

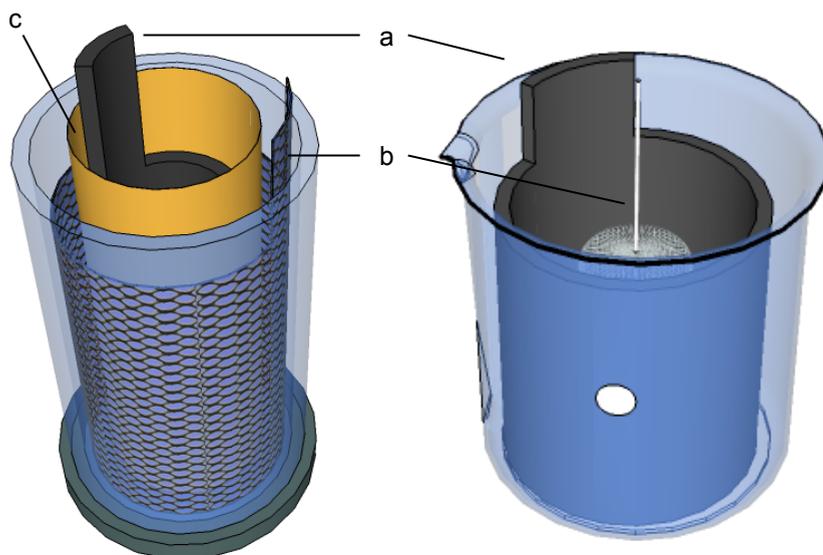


Figura 3.4 Celda cilíndrica discontinua de tanque agitado. Izquierda: celda dividida, derecha: celda sin dividir, a) cátodo, filtro de carbono, b) ánodo y c) membrana. Fuente: Elaboración propia.

1.2 Montaje experimental del proceso electrolítico.

En la figura 3.5 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado en el tratamiento electroquímico de blanqueo de tejidos de algodón empleando celdas filtro-prensa no divididas. Además de la propia celda filtro-prensa, el sistema consta de los siguientes elementos:

- Depósito encamisado que, gracias a la recirculación de un líquido refrigerante, permite mantener constante la temperatura del electrolito. Se ha trabajado con volúmenes de 1 L y de 0.5 L y temperaturas entre 25°C y 65°C. El control de la temperatura se ha realizado por medio de un

criotermostato de recirculación modelo Frigiterm-10 de la casa JP Selecta, con rango de temperatura entre -10°C hasta 100°C , resolución de 0.1°C , con caudal de circulación de 12 L/min y con capacidad de 8 L.

- Fuente de alimentación de corriente continua DC Power Supply BL Ausonic FA-325, que puede trabajar entre 0-30 V y de 0 a 2.5 A.
- Bomba centrífuga, con un caudal máximo 19 L/min , modelo PMD-211 de la marca Sanso.
- Caudalímetro de PVC con rango de medida entre 10 L/h hasta 150 L/h.
- Unidad de control de pH, modelo HI 21211 de la casa Hanna Instruments, acoplada a una bomba dosificadora de membrana modelo Athenea 2 de la casa Hanna Instruments. La unidad está dotada de una sonda de pH modelo 52 00 de la marca Crison y una sonda de temperatura Pt-100. Se emplea en aquéllos experimentos en los que sea necesaria la dosificación de pequeñas cantidades de disolución de ácido o base para impedir que el valor de pH rebase un valor preconsignado.
- Electrodo de referencia del tipo plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) modelo 52 40 de la marca Crison para la medida del potencial de electrodo del ánodo o del cátodo, según interese.
- Tuberías para la conducción del electrolito. Estas han sido tuberías flexibles de silicona de diámetro interno de 8 mm.

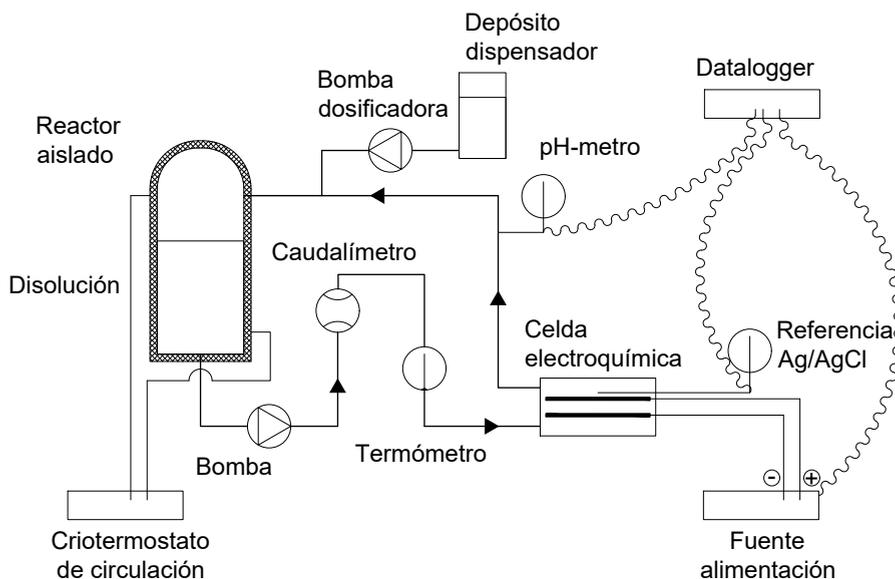


Figura 3.5. Esquema del circuito con celda filtro-prensa sin dividir. Fuente: Elaboración propia.

Cuando se ha utilizado una celda filtro-prensa dividida se ha tenido que duplicar el número de depósitos encamisados y el número de bombas, dado que es necesario el contar con dos, es decir uno de ellos será el empleado para el anolito y el otro para el catolito. Se puede ver el esquema de la celda filtro-prensa sin dividir en la figura 3.6. Obsérvese que en este caso el seguimiento del control de temperatura y del pH se aplica únicamente al anolito que es donde se sitúan los tejidos a tratar.

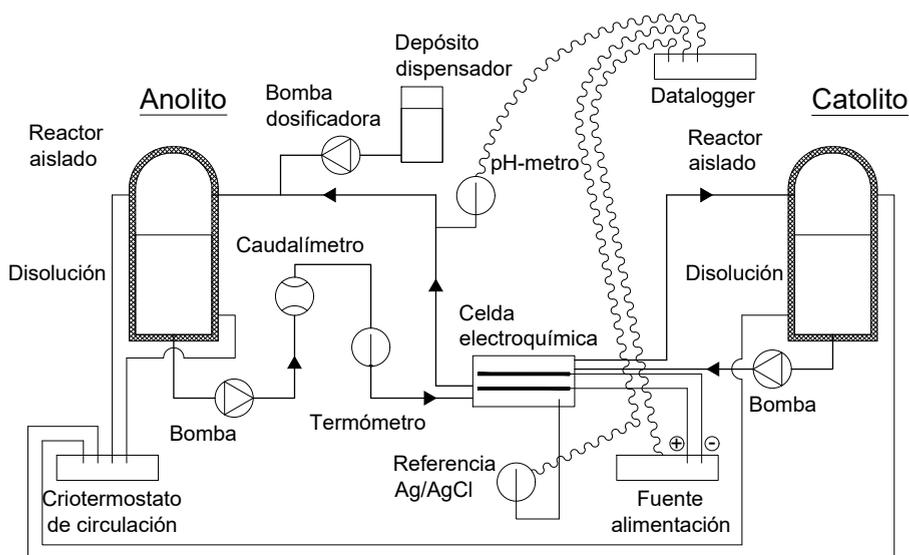


Figura 3.6. Esquema del circuito con celda filtro-prensa dividida. Fuente: Elaboración propia.

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran los esquemas del dispositivo experimental utilizado en el tratamiento electroquímico de blanqueo de tejidos de algodón empleando celdas cilíndricas discontinuas. La figura 3.7 corresponde a una celda sin dividir y la figura 3.8 a una celda dividida. Además del propio dispositivo, el sistema consta de los siguientes elementos, idénticos tanto para celdas divididas como celdas sin dividir:

- Agitador magnético modelo Agimatic N de la casa JP Selecta.
- Baño de metacrilato de 60x40x20 cm. para la realización de trabajos a temperatura, en donde se ha sumergido la celda. El control de la temperatura se ha realizado por medio de un termostato de inmersión modelo Tectron Bio de la casa JP Selecta, con rango de temperatura entre 0°C hasta 100°C, resolución de 0.1°C, con caudal de circulación de 5 L/min.

- Fuente de alimentación de corriente continua DC Power Supply BL Ausonic FA-325, que puede trabajar entre 0-30 V y de 0 a 2.5 A.
- Unidad de control de pH, modelo HI 21211 de la casa Hanna Instruments. La unidad está dotada de una sonda de pH modelo 52 00 de la marca Crison y una sonda de temperatura Pt-100.
- Electrodo de referencia del tipo plata/cloruro de plata ($Ag/AgCl$) modelo 52 40 de la marca Crison para la medida del potencial de electrodo del ánodo o del cátodo, según interese.
- Caudalímetro de gases, con rango de medida entre 0 L/h hasta 1 L/h.
- Tuberías para la alimentación del oxígeno (O_2). Estas han sido tuberías flexibles de silicona de diámetro interno de 8 mm.
- Suministro de oxígeno (O_2).

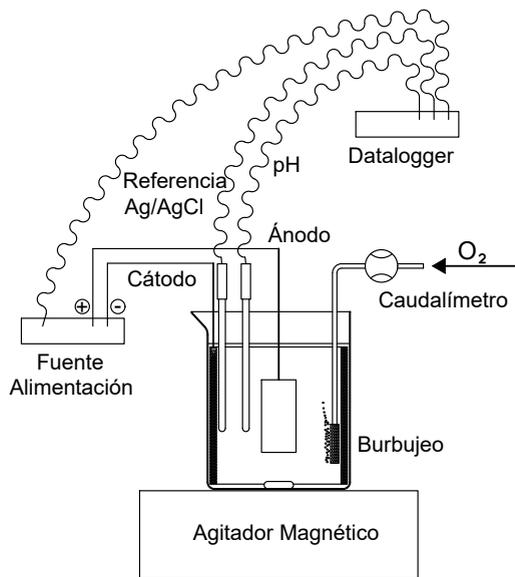


Figura 3.7. Esquema del circuito con celda cilíndrica discontinua sin dividir.

Fuente: Elaboración propia.

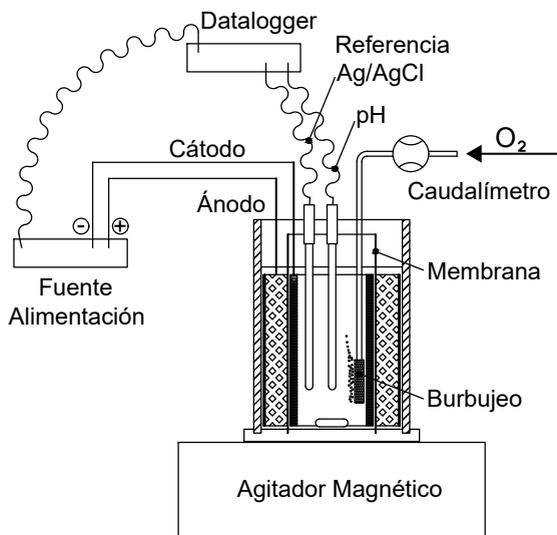


Figura 3.8. Esquema del circuito con celda cilíndrica discontinua dividida.

Fuente: Elaboración propia.

En todos los casos la monitorización de parámetros se realizó gracias a un dispositivo datalogger modelo ADC-20 de la marca Pico Technology Limited para la captura de datos. Este dispositivo dispone de cuatro canales para la captura de datos. Uno de los canales ha sido destinado a la medida del pH, y recibe los datos de salida de la unidad de pH en voltios. Estos datos son transmitidos al datalogger, el cual correlaciona los valores de salida de tensión con los valores de pH por medio de una recta de calibrado. La recta es previamente introducida en el software del programa utilizando patrones definidos de pH, a cada uno de los cuales se les asigna una señal de intensidad.

El resto de canales se ha empleado para el seguimiento del voltaje de celda, y los potenciales de ánodo y cátodo frente a un electrodo de referencia. La medida de voltaje se calibró diariamente con ayuda de un multímetro.

1.3 Electrodo

En esta tesis se han empleado diferentes materiales de electrodo para ánodo y cátodo según se trate de procedimientos de electrocloración o de electro-generación de peróxido de hidrógeno y electro-Fenton.

1.3.1 Ánodos

Como ánodos, se han usado los siguientes materiales:

- a) Procesos de electro-oxidación indirecta con cloro activo:
 - Titanio platinizado (Ti/Pt). Se ha usado una malla de titanio con recubrimiento de platino, suministrado por Recam Làser S.L.
 - Electroodos DSA® (Dimensionally Stable Anodes) específicamente fabricados para la electrogeneración de cloro y sus especies derivadas. Se trata de electroodos formados por una malla de titanio sobre la que se ha realizado un recubrimiento de una mezcla de óxidos de *Ti*, *Ru* e *Ir*. En este trabajo se les designa como ánodos *Ti/TiO₂ – RuO₂ – IrO₂*. Son electroodos comerciales suministrados por Recam Làser S.L.

- b) Procesos de electro-oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno y procesos electro-Fenton:
 - Platino (*Pt*), en forma de malla cilíndrica de área aparente de $6.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. La figura 3.9 muestra el ánodo empleado. Se ha utilizado en células cilíndricas de vidrio.

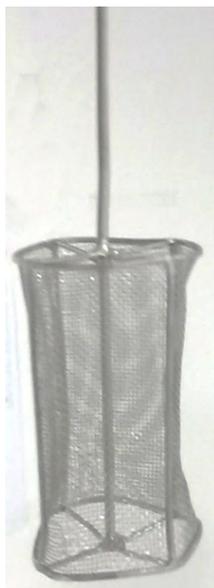


Figura 3.9. Electrodo de platino. Fuente: Elaboración propia.

- Electroodos de tipo DSA®, fabricados en nuestro laboratorio mediante la técnica de la descomposición térmica,⁹⁻¹³ consistente en la aplicación de una disolución precursora de sales metálicas adecuadas sobre un metal base. En nuestro caso particular como base se empleó una malla de Ti moldeada de forma cilíndrica. La composición nominal de los ánodos fabricados fue $Ti/SnO_2 - Sb(3.25) - Ru(9.75) - Pt(3)$, donde los números entre paréntesis indican porcentajes atómicos. Se ha demostrado que este tipo de composición de la capa de óxido prolonga la vida útil del electrodo en condiciones de polarización anódica, tanto en medio ácido como básico.^{12,14,15}

La disolución precursora empleada para la fabricación de estos electrodos DSA está formada por sales de tetracloruro de estaño hidratado ($SnCl_4 \cdot 5 H_2O$), tricloruro de antimonio ($SbCl_3$), ácido hexacloroplatínico ($H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$) y tricloruro de rutenio hidratado ($RuCl_3 \cdot n H_2O$) en etanol (C_2H_6O), en las proporciones indicadas en la tabla 3.1. Para disolver completamente las sales fue necesaria la adición gota a gota de HCl al 30 %.

Tabla 3.1. Concentración de sales metálicas de la disolución precursora

Composición de la disolución (g/100g disolución)					[Disol] ^a (molal)
$SnCl_4$ $\cdot 5 H_2O$	$SbCl_3$	H_2PtCl_6 $\cdot 6 H_2O$	$RuCl_3$ $\cdot n H_2O$	Etanol (ml)	
10.00	0.25	0.40	0.86	112.30	0.435

^a[Disol] Concentración de especies metálicas en la disolución.

El método empleado para la preparación de los electrodos consta de las etapas que se muestran en la figura 3.10:^{10,11,14}

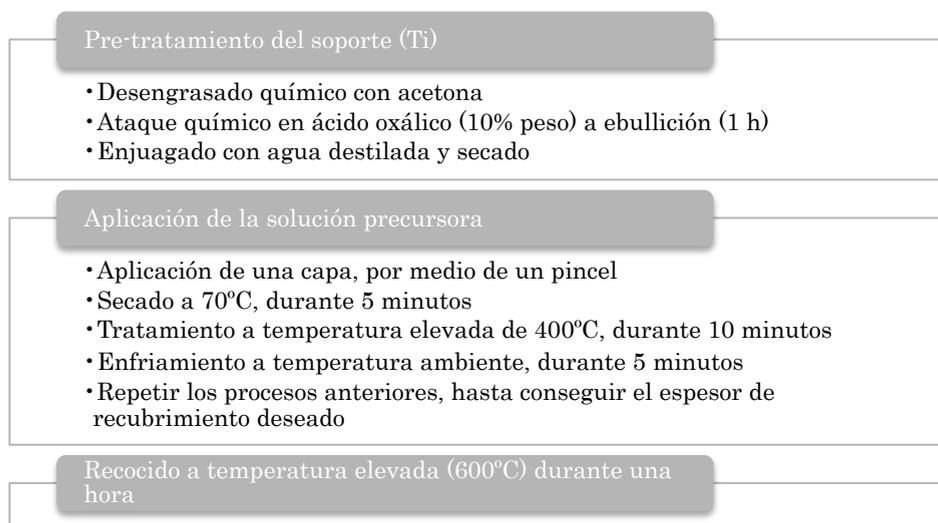


Figura 3.10. Esquema del proceso de fabricación de los electrodos¹⁴

El ataque químico al soporte tiene por objeto eliminar la capa superficial de óxidos de titanio y aumentar la rugosidad superficial del metal mediante un proceso de corrosión por picaduras, de forma que se mejore la adhesión del recubrimiento de óxidos posterior. El tratamiento térmico en presencia de aire produce la reacción de descomposición que da lugar a la formación de los óxidos metálicos. Los pasos de pintado, secado en estufa y tratamiento térmico se tienen que repetir las veces necesarias hasta alcanzar la carga de óxido deseada.¹⁴ En nuestro caso se ha repetido el proceso diecisiete veces, para alcanzar una carga equivalente a una capa de aproximadamente 3 μm de espesor. Por último se ha efectuado un recocido del electrodo a 600°C durante 1 hora, para asegurar la descomposición completa del precursor y evitar la formación de subóxidos o hidratos de los diferentes metales, los cuales podrían comprometer la estabilidad y las propiedades eléctricas del electrodo.

1.3.2 Cátodos

Como cátodo, se han usado los siguientes materiales:

- Malla de acero inoxidable. Utilizado en celdas filtro prensa para trabajos de electro-oxidación indirecta con cloro activo.
- Filtro de carbono (Le Carbone-Lorraine), utilizado en celdas cilíndricas discontinuas empleadas en los trabajos de electro-oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno y electro-Fenton. Es un electrodo tridimensional de gran superficie activa, que posee un 99 % de carbón y una densidad de 575 g/m^2 .

2 Procesos químicos de pretratamiento y blanqueo convencional de tejidos

En este apartado se describen las operaciones convencionales de pretratamiento y blanqueo aplicados en los tejidos de algodón para su comparación con las técnicas electroquímicas. Se han empleado los tratamientos de descrudado con álcali en caliente y los tratamientos de blanqueo por medio de hipoclorito sódico y por medio de peróxido de hidrógeno.

2.1 Descrudado con álcali en caliente

El descrudado tiene por objeto la eliminación de impurezas naturales (materias pécticas, materias nitrogenadas, ceras) de las fibras celulósicas. Así mismo, también se eliminan las parafinas, almidones u otros agentes que se hayan utilizado durante el encolado, como tratamiento de los hilos de urdimbre. Se obtiene así un género hidrófilo y parcialmente libre de impurezas.

El descrudado consiste en un tratamiento alcalino, en caliente, en presencia de humectantes, detergentes y secuestrantes, por el que las impurezas de la fibra se transforman en productos eliminables por lavado acuoso. En este proceso, las materias pécticas y nitrogenadas (proteínas) se hidrolizan y se transforman en sales de ácido péctico o metapéctico y sales sódicas de aminoácidos respectivamente, todas solubles en agua. Las grasas, ceras y las parafinas se saponifican y/o emulsionan en el baño de descrudado. Junto con estos fenómenos también se produce la disolución de las hemicelulosas.

Dada la naturaleza hidrófoba del tejido crudo, la adición del humectante es importante para facilitar la penetración de la disolución alcalina. Además, el humectante refuerza la acción detergente, gracias a que sus propiedades dispersantes y emulsionantes favorecen la suspensión y eliminación de impurezas del tejido.

El proceso de descrudado se ha realizado por agotamiento. En un reactor abierto se han añadido 20 L de agua en el que se ha introducido 250 g de tejido crudo (relación de baño 1/80) y los reactivos que figuran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2. Cantidades de reactivos para el descrudado de tejido en baño de 20 L (relación de baño 1/80)

Reactivo	Producto	Cantidad
Humectante	Leophen RA de BASF	0.25 g/L
Detergente	Kieralon DE ECO de BASF	0.5 g/L
	Carbonato sódico (Na_2CO_3)	10 g/L

Se ha dispuesto el reactor abierto en una placa calefactora, con agitación cada 10 minutos, manteniéndolo durante una hora y a temperatura de ebullición. Posteriormente se ha lavado con abundante agua.

2.2 Blanqueo oxidativo convencional

El objeto del blanqueo es la eliminación de la coloración natural del algodón mediante oxidantes. La decoloración se produce por oxidación de los grupos cromóforos de pigmentos naturales. El

proceso se realiza controlando concentración y temperatura para evitar la degradación de la fibra celulósica.

Se realizaron blanqueos en procesos por agotamiento usando como oxidantes hipoclorito sódico y peróxido de hidrógeno. En ambos casos se ha blanqueado una muestra de 10 g de tejido utilizando un volumen total de baño de 400 mL (relación de baño 1/40).

Para el blanqueo con hipoclorito, la composición del baño se indica en la tabla 3.3:

Tabla 3.3. Composición del baño para el blanqueo con hipoclorito sódico

Reactivo	Producto	Cantidad
Oxidante	Hipoclorito sódico ($NaClO$)	3 g/L ^a
Humectante	Leophen RA de BASF	2 g/L
	1M $NaOH$ (hidróxido sódico)	1,25 mL/L ^b

^a Cloro activo. / ^b El necesario para llevar la disolución a pH 11.

Se ha mantenido el tejido en la disolución dos horas a temperatura ambiente, sin agitación. Una vez finalizado este periodo, se retira el tejido, se lava con abundante agua y se neutraliza y elimina el cloro activo residual, mediante un procedimiento anticloro, consistente en la inmersión del tejido en un baño 0.02M de bisulfito sódico ($NaHSO_3$) y con un 1 mL de ácido clorhídrico (HCl), para posteriormente enjuagar con agua.

Para el blanqueo con peróxido de hidrógeno, la composición del baño se muestra en la tabla 3.4:

Tabla 3.4. Composición del baño de blanqueo con peróxido de hidrógeno

Reactivo	Producto	Cantidad
Oxidante	Peróxido de hidrógeno 30%	3 mL/L
Detergente	Kieralon DE ECO de BASF	0.5 g/L
Estabilizador	Proes Tab Co de Proindiver	0.3 g/L
	12.5M <i>NaOH</i>	3 mL/L

Se ha mantenido el tejido en la disolución con agitación durante una hora a una temperatura de 100°C. Una vez finalizado, se ha lavado el tejido con abundante agua.

3 Técnicas de caracterización

3.1 Técnicas electroquímicas de caracterización

Las técnicas electroquímicas nos permiten obtener información importante de los procesos que suceden en la interfase electrodo-electrolito y de los procesos electroquímicos que transcurren en su superficie. La información es obtenida tras aplicar una perturbación eléctrica a un sistema y observar los cambios resultantes en las características de dicho sistema.¹⁶ Estos trabajos han sido llevados a cabo mediante el empleo de un potencióstato-galvanostato modelo VSP de la marca BioLogic Science Instruments. Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo han sido:

3.1.1 Voltamperometría cíclica (CV, Cyclic voltammetry)

La voltamperometría cíclica o voltametría cíclica (CV) es probablemente la técnica más utilizada para adquirir información cualitativa y cuantitativa sobre reacciones electroquímicas que se producen con un determinado electrodo en una determinada disolución. La voltametría cíclica proporciona información sobre los procesos redox, sobre las reacciones heterogéneas de transferencia de electrones y sobre los procesos de adsorción. Esta técnica consiste en variar el potencial de un electrodo de trabajo estacionario utilizando una onda de potencial de forma triangular como se muestra en la figura 3.11.¹⁶

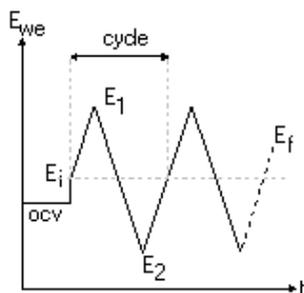


Figura 3.11. Esquema de la onda que se emplea en voltamperometría cíclica.

El montaje experimental empleado en la voltametría cíclica se compone de una celda de tres electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia) conectada a un potenciostato. El potencial del electrodo de trabajo varía con el tiempo a una velocidad de barrido constante (mV/s), entre dos límites de potencial, E_0 y E_x . La onda de potencial se genera digitalmente mediante software desde un PC y se envía al potenciostato a través

de un convertor D-A. Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente resultante de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfaz de electrodo y que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La señal analógica es convertida por un convertor AD que envía los datos al PC para su representación y análisis. El voltamograma cíclico es una representación de la respuesta en corriente como una función del potencial aplicado. La figura 3.12 muestra un diagrama de bloques del sistema experimental.

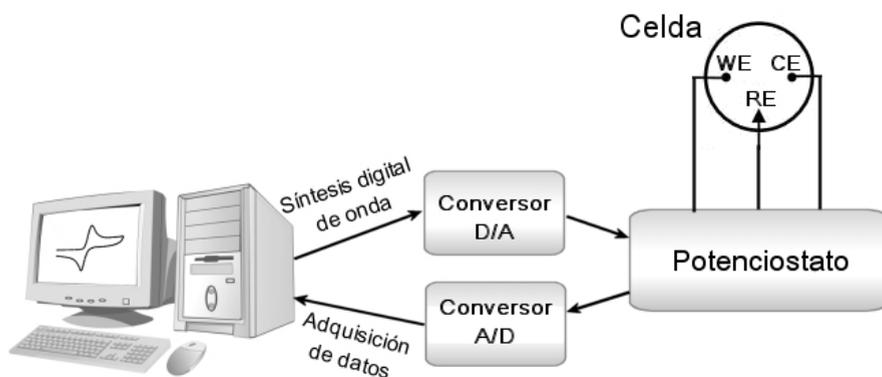


Figura 3.12. Diagrama de bloques del sistema experimental.

Esta técnica se ha empleado para caracterizar tanto los electrodos DSA® como los Ti/Pt empleados en la electro-oxidación indirecta con cloro activo. En estos experimentos se ha empleado una celda de vidrio Pyrex de tres electrodos (Figura 3.13). El electrodo de trabajo ha sido el electrodo que se ha empleado como ánodo, tanto el DSA® como el Ti/Pt, en forma de malla con un área de 1 cm². Como contraelectrodo se ha empleado un hilo de platino enrollado en espiral y el electrodo de referencia es un electrodo de plata/cloruro de

plata (Ag/AgCl) modelo 52 40 de la casa Crison puesto en contacto con la disolución de trabajo a través de un capilar Luggin.

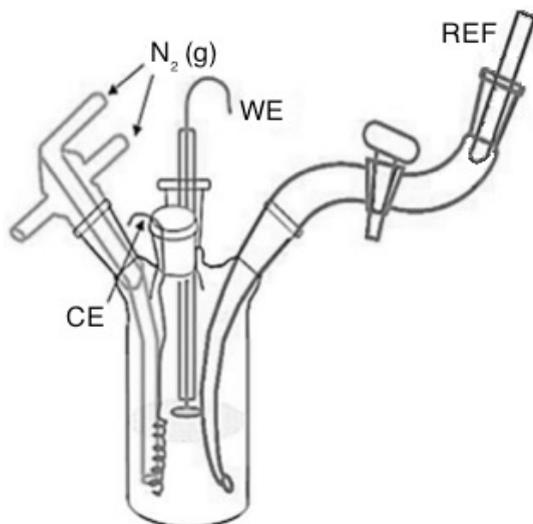


Figura 3.13. Celda electroquímica de 3 electrodos, compuesta por un electrodo de trabajo WE, un electrodo de referencia (REF) de plata cloruro de plata ubicado en un capilar de Luggin, un contra-electrodo (CE) de platino sumergido en disolución, y un pasador de gases. Fuente: Elaboración propia.

3.1.2 Voltamperometría de barrido lineal (LSV, Linear sweep voltammetry)

La técnica de voltamperometría o voltametría de barrido lineal es un protocolo estándar electroquímico, que se diferencia de la voltamperometría cíclica en que se emplea solamente una de las ramas de la onda de potencial de forma triangular típica. En la figura 3.14 se muestra el esquema del pulso.

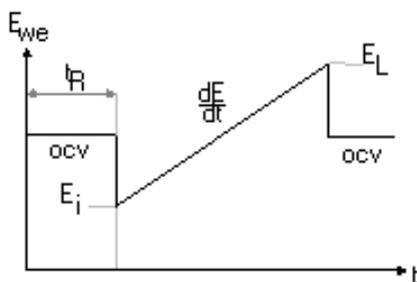


Figura 3.14. Esquema de onda que se emplea en la voltamperometría de barrido lineal.

Esta técnica se ha empleado para caracterizar el proceso de electrogeneración de peróxido de hidrógeno. Este ensayo se ha realizado en la misma celda electrolítica con la que posteriormente se han ido realizando las electrólisis. En este caso, el electrodo de trabajo fue un fieltro de carbón de área aparente 125 cm^2 . El contraelectrodo empleado fue el electrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(3.25)-Ru(9.75)-Pt(3)}$. El potencial de electrodo se midió frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl , introducido en la disolución de trabajo mediante un capilar Luggin. La figura 3.8 muestra un esquema de la celda empleada y la disposición de los electrodos.

3.2 Técnicas de caracterización de tejidos y superficies.

3.2.1 Grado de blanco

Para la medida del grado de blanco se empleará la fórmula CIE (W_{CIE}) a partir de las características del espectro de reflectancia difusa. Dicha fórmula, así como el proceso de medida, vienen

reflejados en la norma UNE-EN ISO 105 J02:1997 “Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J02: Determinación instrumental del grado de blanco relativo”.

3.2.1.1 Principios de la medida del color. Definición de grado de blanco.

La reflexión de la luz se produce cuando las ondas encuentran una superficie u otro límite que no absorbe la energía de la radiación por completo y por ello las ondas rebotan en la superficie. En la reflexión se produce el rebote de la radiación sin cambio de frecuencia de sus componentes monocromáticos.¹⁷ Sobre un material cuya superficie sea perfectamente lisa se produce una reflexión regular, es decir, un haz que incide sobre la superficie con un ángulo θ respecto a la normal sale rebotado con el mismo ángulo. Este comportamiento se denomina reflexión especular. Sin embargo, si la superficie no es lisa y presenta una elevada heterogeneidad óptica, se produce una reflexión difusa, es decir, en todas las direcciones. La difusión afecta de manera sustancial el color de los objetos, puesto que determina la trayectoria promedio de la luz en el material y, por lo tanto, hasta qué punto son absorbidas las diferentes longitudes de onda. Los tejidos no presentan una superficie ópticamente lisa, por lo que exhiben el fenómeno de la reflexión difusa.¹⁸

Cuando una luz se hace incidir sobre una superficie, parte de la energía es absorbida por la superficie y parte de la misma es reflejada. Por tanto, el color de la superficie se debe a que ésta absorbe ciertas longitudes de onda de la luz blanca que incide sobre

ella, y sólo vemos aquellas longitudes de onda que no fueron absorbidas.

La norma UNE-EN ISO 105 J02:1997 “Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J02: Determinación instrumental del grado de blanco relativo” define el grado de blanco como: “*El atributo por el cual el color de un objeto se considera próximo a un blanco preferido*”.

3.2.1.2 Medición del grado de blanco

La medición instrumental del grado de blanco se basa en el espectro de reflectancia. Existen diferentes fórmulas para evaluar los estándares de blanco en diferentes industrias. En el ámbito del sector textil, podemos encontrar diferentes fórmulas para medir el grado de blanco como por ejemplo Stensby, Berger, Hunter, Harrison, Stephansen, Croes y la fórmula CIE, entre otras.

En este trabajo se empleará la fórmula CIE, desarrollada por Ganz^{20,21}, ya que es ésta (más concretamente la basada en el observador CIE 1964 y el iluminante D65) la especificada en la norma UNE-EN ISO 105 J02:1997 mencionada anteriormente.

El sistema colorimétrico CIE XYZ 1964, establecido por la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE) en 1964, como su predecesor de 1931, está basado en tres estímulos primarios imaginarios (no reales), que están representados en el espacio triestímulo, en el que cada estímulo de color viene representado por los vectores unitarios [R], [G] y [B]. El estímulo de color es una luz física que, recibida por

un observador, produce un color percibido. El espacio CIE XYZ transforma matricialmente los estímulos primarios R, G, B a los estímulos X, Y, Z con el fin de asegurar que las coordenadas de cromaticidad no tomen valores negativos.

El sistema CIE requiere fijar un observador colorimétrico. El observador colorimétrico es un observador patrón, es decir es un observador físico y teórico seleccionado por acuerdo internacional para representar a la mayoría de los observadores humanos en condiciones de observaciones determinadas, cuyas sensibilidades espectrales $\bar{x}_{10}(\lambda), \bar{y}_{10}(\lambda), \bar{z}_{10}(\lambda)$ coinciden con la funciones de igualación del color adoptadas por la CIE en 1964 (figura 3.15).¹⁸ Este observador patrón permite trabajar con ángulos de observación de hasta 10°. El sistema CIE también define $S(\lambda)$ como la distribución espectral relativa correspondiente al iluminante. Se utiliza el iluminante D65 que se relaciona con una temperatura de color aproximada de 6504 K y representa una fase de la luz del mediodía en Europa Occidental.

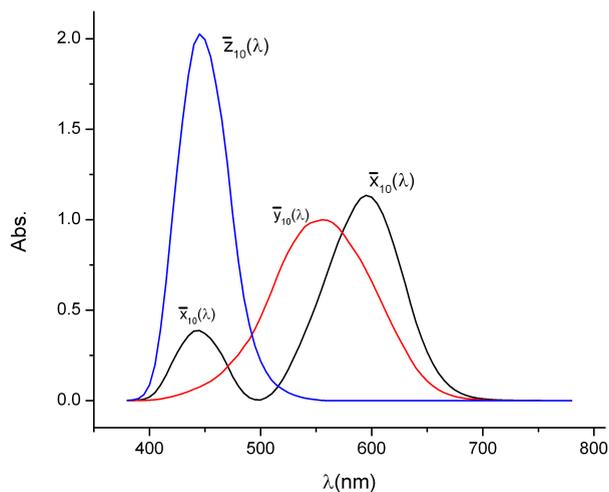


Figura 3.15. Funciones de igualación del color.

Al determinar por tanto los valores triestímulos en una superficie que refleja la luz, se ha de tener en cuenta que la reflectancia espectral $R(\lambda)$ modifica la distribución espectral del iluminante $S(\lambda)$ y por tanto la radiación reflejada será ahora el producto de la incidente por el factor de reflectancia a cada longitud de onda, quedando los valores triestímulos como:¹⁸

$$X_{10} = \sum S(\lambda) \cdot \bar{x}_{10}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad (3.1)$$

$$Y_{10} = \sum S(\lambda) \cdot \bar{y}_{10}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad (3.2)$$

$$Z_{10} = \sum S(\lambda) \cdot \bar{z}_{10}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad (3.3)$$

Las coordenadas de cromaticidad corresponden al cociente de los valores triestímulos y su suma:

$$x_{10} = \frac{X_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad (3.4)$$

$$y_{10} = \frac{Y_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad (3.5)$$

$$z_{10} = \frac{Z_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad (3.6)$$

Con las coordenadas de cromaticidad se representa el diagrama de cromaticidad CIE (figura 3.16).

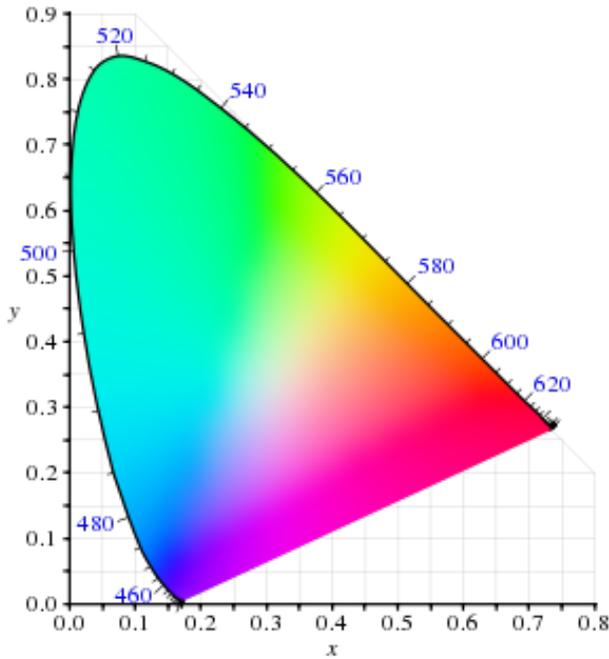


Figura 3.16. Diagrama de cromaticidad x, y CIE.

Una vez determinadas las coordenadas podemos emplear la fórmula definida en la norma ISO 105-J02:1997 para determinar el grado de blanco.

$$W_{10} = Y_{10} + 800 \cdot (x_{n,10} - x_{10}) + 1700 \cdot (y_{n,10} - y_{10}) \quad (3.7)$$

donde Y_{10} es el valor triestímulo de la muestra, x_{10}, y_{10} son las coordenadas de cromaticidad de la muestra y $x_{n,10}, y_{n,10}$ son las coordenadas de cromaticidad del difusor perfecto cuyos valores son 0.3138 y 0.3310 respectivamente.

A mayor valor de W_{10} indica mayor grado de blanco. Para el difusor perfecto el valor de W_{10} es 100. Valores por encima de 100 indican un blanco azulado y por debajo de 100 indica un blanco amarillento.

3.2.1.3 Instrumentación.

Para realizar la medición de la luz reflejada de forma difusa vamos a emplear un espectrofotómetro de reflexión difusa (Figura 3.17). Este instrumento mide en función de la longitud de onda la relación entre los valores de una misma magnitud fotométrica relativos a dos haces de radiación electromagnética, facilitando la identificación, calificación y cuantificación de su energía. Para ello es necesario el empleo de la teoría de Kubelka-Munk, que relaciona los coeficientes espectrales de difusión y de absorción, los cuales no son lineales como se puede observar al analizar la variación de la reflectancia de varias tinturas con la concentración del colorante a una determinada longitud de onda.¹⁸

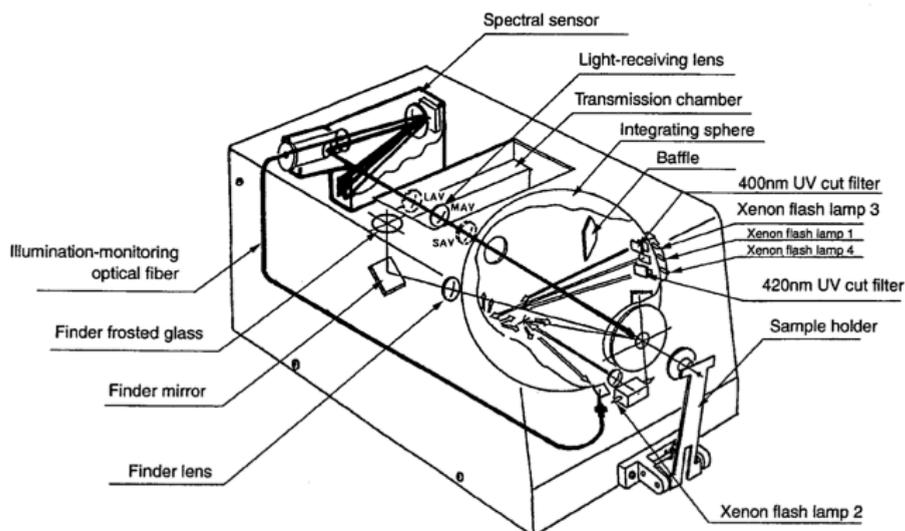


Figura 3.17. Esquema del espectrofotómetro de reflexión difusa empleado. Minolta CM-3600D.²²

El funcionamiento de un espectrofotómetro de reflexión difusa consiste básicamente en iluminar la muestra con una luz blanca y medir la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda (figura 3.18). 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 placa blanca cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con una superficie de reflexión difusa perfecta y con un cuerpo oscuro. La reflectancia de una muestra se expresa como una fracción entre 0 y 1, o como un porcentaje entre 0 y 100.

Un espectrofotómetro de reflexión puede proporcionar una medición con la componente especular incluida (SCI) o excluida (SCE). En el primer caso se incluye la reflexión de luz especular y difusa. Este tipo de evaluación del color mide el aspecto total independientemente de las condiciones de la superficie. En el segundo caso se excluye cualquier luz especular reflejada, haciéndolo más sensible a las condiciones de superficie. Esto produce una evaluación del color relacionada con el modo en que el observador ve el color de un objeto. El espectrofotómetro empleado realiza la medición de las componentes especulares incluida y excluida simultáneamente. En la figura 3.18 se muestra el esquema de luces, para la realización simultánea de la medición. La luz ① proporciona la componente especular incluida. Para la obtención de la componente especular excluida al flash de la luz ① le sigue el flash de la luz ②, e inmediatamente se calcula el valor de la SCE.

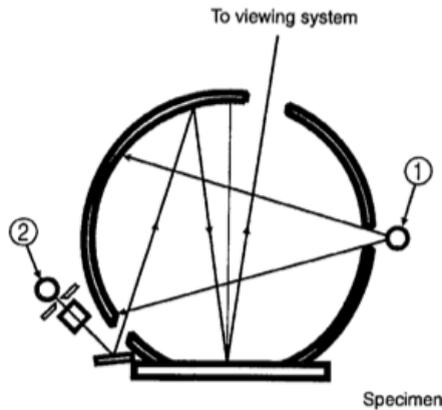


Figura 3.18. Esquema de la luces en la esfera integradora y funcionamiento, fuentes de luz ① y ②.

Con el objeto de comparar mediciones del grado de blancura de forma objetiva se ha utilizado un espectrofotómetro de reflexión Minolta CM-3600d (figura 3.17) siguiendo las especificaciones establecidas en la norma UNE-EN ISO 105 J02:1997 “Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J02: Determinación instrumental del grado de blanco relativo”.

El grado de blanco se ha medido en condiciones ambientales. El método ha consistido en realizar un único doblez sobre el tejido antes de introducirlo en el espectrofotómetro. La medida se ha realizado con una geometría instrumental d/8 (diffused illumination, 8-degree viewing) y con la exclusión de la componente especular (SCE). El área de observación empleada ha sido de 25.4 mm de diámetro. La energía ultravioleta estaba incluida. Las medidas se realizaron con el observador patrón CIE 10° y el iluminante estándar D65 para el intervalo de longitudes de onda que va entre 400 a 700 nm. Previamente a la medición de la muestra se realiza el calibrado diario del equipo. La calibración se realiza en dos fases seguidas: calibrado a cero en una caja negra que absorbe toda la luz, y calibrado con una placa blanca de un material cerámico patrón, que refleja toda la luz.

Los resultados de grado de blanco CIE obtenidos son producto de un promedio de cuatro mediciones en diferentes puntos de la muestra de tejido en cada cara. El software del programa informático para el manejo permite el cálculo del grado de blanco CIE con el empleo de las fórmulas indicadas en el epígrafe anterior.

3.2.2 Resistencia a tracción

La resistencia a la tracción de una tela se puede definir como la fuerza uniaxial que es necesario aplicar, una velocidad de alargamiento controlada y constante, en dirección paralela y sentido opuesto al plano de la muestra hasta que se logre la rotura de la misma.

Si se registra el alargamiento de la probeta, producido desde su estado inicial, frente al incremento de carga se obtiene un diagrama fuerza-deformación. En el eje de ordenadas es usual el poner o bien la fuerza aplicada (N) o bien tensión específica (N/tex). Para el eje de abscisas se puede expresar el alargamiento mediante unidades (cm) o bien mediante porcentaje (%). Se observa en la figura 3.19 una curva ideal de carga-alargamiento para una fibra textil.

En dicha figura 3.19 se observa cómo al someter a la fibra a una pequeña fuerza esta sufre una deformación. Si transcurridos unos pocos segundos se deja de aplicar dicha fuerza la fibra se recupera completamente, en cuyo caso la fibra ha sufrido una deformación elástica. En esta región inicial las tensiones y las deformaciones son linealmente proporcionales, siendo la constante de proporcionalidad la pendiente de la recta (en figura 3.19 “initial modulus”), la cual es conocida como el módulo de Young (E) que corresponde con la relación entre la tensión y la deformación cuando el material se comporta elásticamente. Después de aplicar la fuerza inicial, se alcanza el límite de elasticidad, correspondiente a la tensión a partir de la cual el tejido ya no es capaz de recuperar su forma original o, lo

que es lo mismo, la máxima tensión que se puede aplicar al tejido sin causar deformación permanente. Los materiales quebradizos se rompen alrededor de su límite elástico, sin embargo los materiales dúctiles se continúan deformando por encima de la tensión del límite elástico. En este momento se produce una deformación no lineal que corresponde con una deformación plástica, que es irreversible. Los materiales dúctiles, como las fibras textiles, tienen una gran región de deformación plástica. Una vez superada esta región se produce la rotura del material. La fuerza que es necesario aplicar para extender una fibra para romperse se conoce con el nombre de resistencia a la tracción.²³

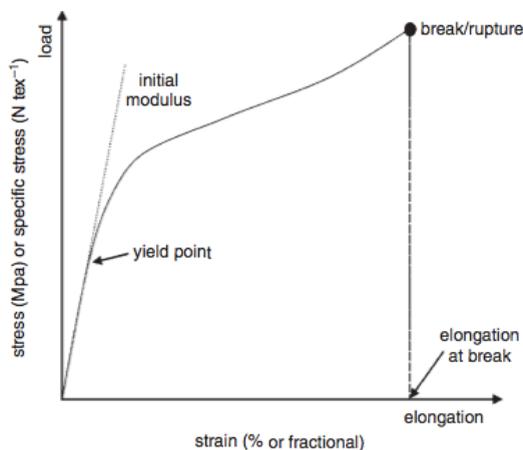


Figura 3.19. Curva ideal de carga-alargamiento para una fibra textil.²³

Las propiedades mecánicas de una fibra textil se describen comúnmente en términos de atributos, empleándose entre los diferentes términos la resistencia (tensión aplicada hasta rotura), la extensibilidad (elongación hasta la rotura), la elasticidad

(recuperación elástica), la rigidez (módulo) y dureza (trabajo a la ruptura).

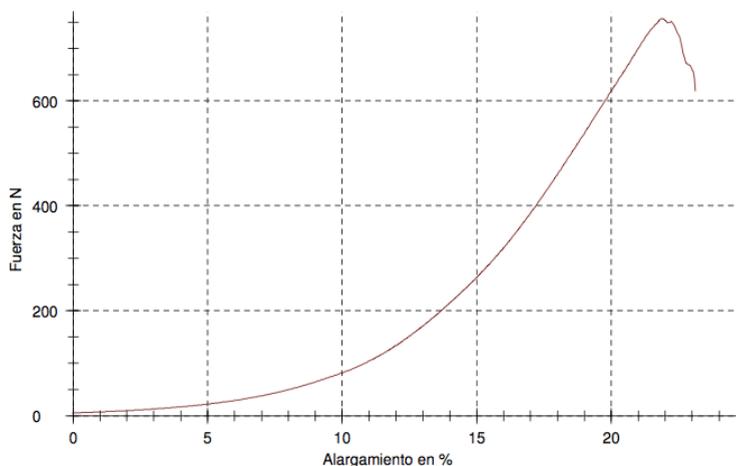


Figura 3.20. Diagrama fuerza-deformación de una tira de tejido de algodón sin tratar.

En nuestro caso el equipo empleado nos ha proporcionado el diagrama fuerza-deformación de un tejido de calada de algodón crudo, como se muestra en la figura 3.20, en el que se representa la tensión aplicada en Newtons y se expresa el alargamiento en porcentaje.

Este diagrama es un diagrama típico de algodón, en el que se observa un tramo inicial que comienza con un región curvilínea (hasta el 15% de alargamiento). Si continua la carga del tejido, la curva se vuelve lineal, y por tanto sigue la ley de Hook. Es a partir del punto donde cambia la tendencia de la curva cuando los elementos comienzan a deformarse de manera plástica mientras que hasta ese punto lo hacían de manera elástica. Finalmente se observa el punto de rotura.²⁴

Estos ensayos se han llevado a cabo en un dinamómetro Zwick/Roell, modelo BDO-FB005TN, ubicado en el departamento de Ingeniería Textil y Papelera (DITEXPA) de la Universitat Politècnica de València. En la realización de los ensayos de tracción se han empleado dos tipos de probetas

- Tira de tejido. En este ensayo, una tira de tejido de dimensiones 75×50 mm se estira a velocidad constante de 100 mm/min hasta la rotura. Se determinan la fuerza máxima y el alargamiento a la fuerza máxima. Para el desarrollo de este ensayo se han seguido las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 13934-1 “Textiles Propiedades de los tejidos frente a la tracción. Parte 1: Determinación de la fuerza máxima y del alargamiento a la fuerza máxima por el método de la tira”, aunque se han introducido algunas modificaciones con el tamaño de la tira como consecuencia de que el tamaño que disponemos de tejido es mucho menor a lo que indica la norma. Se promedia el valor de resistencia de dos muestras iguales.
- Hilo. Este ensayo se ha basado en la norma ASTM D5035-06 Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method). Al igual que en el método de la tira se ha determinado tanto la fuerza máxima como el alargamiento hasta rotura. Dado que se ha trabajado con una dimensión de fibra de 50 mm, se ensayaron diferentes hilos a diferentes velocidades y finalmente se adoptó la velocidad de 50 min/min. Se toman 5 hilos de la misma muestra, y se hace un promedio de todos los ensayos.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

La Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se basa en la formación de imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra para proporcionar información morfológica y topográfica de la misma a escala micro y nanométrica. Para la captura de la imagen se emplean electrones en lugar de luz. Estas imágenes se obtienen realizando un barrido, en las direcciones del espacio X e Y, de un haz de electrones de energía elevada focalizado sobre la muestra. Cuando el haz de electrones interactúa con la superficie, tienen lugar varios procesos que producen diversos tipos de señales (Figura 3.21a), que incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías, siendo fundamentales para esta técnica los electrones retrodispersados y los secundarios.²⁵⁻²⁷

En el cañón del microscopio electrónico de barrido los electrones se aceleran en un campo eléctrico con una energía comprendida entre 1 y 30 keV. Los electrones acelerados salen del cañón y chocan contra la muestra. La detección de los electrones secundarios (electrones de baja energía, 50 eV) emitidos tras la interacción con la superficie permite al equipo obtener imágenes en relieve.²⁵⁻²⁷

La irradiación de la muestra con el haz de electrones se produce en una cámara a vacío, donde la presión es $\leq 1 \times 10^{-4}$ Torr. El soporte de la muestra puede moverse en las direcciones X, Y y Z y rotar alrededor de cada uno de los ejes; como consecuencia, las superficies de las muestras se pueden observar desde casi cualquier perspectiva.²⁷

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. En cambio, las muestras no conductoras se tienen que recubrir con una película delgada de oro para obtener una mayor resolución y así observar la muestra con mayor nitidez y a mayores aumentos.²⁷

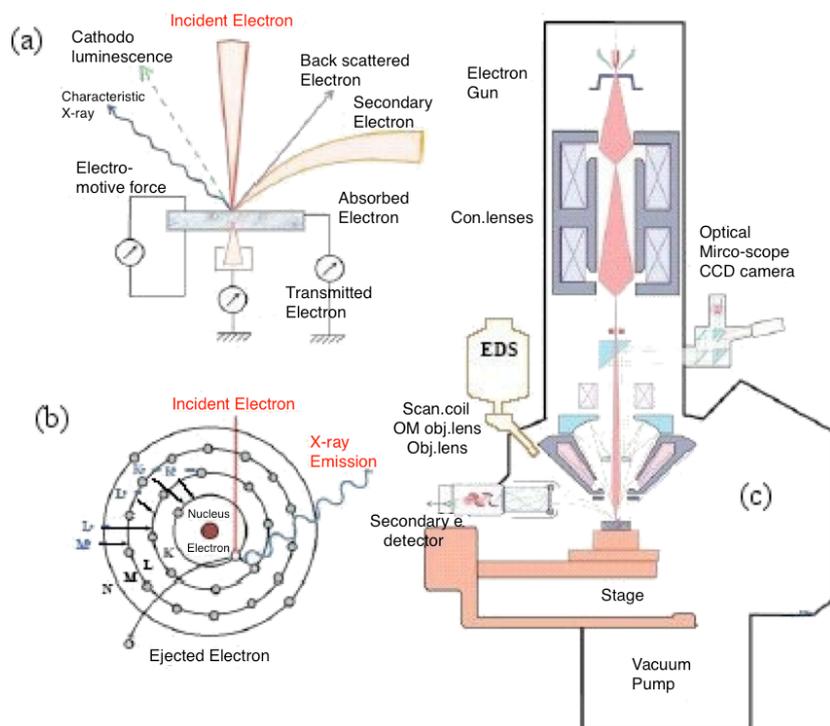


Figura 3.21. (a) Tipos de señales emitidas por una superficie irradiada por un haz de electrones (b) Principio de emisión fluorescente de rayos X por interacción con electrones incidentes y (c) Diagrama esquemático de microscopio SEM²⁸

En la figura 3.21c se muestra un diagrama esquemático de un microscopio SEM, con un espectrómetro de rayos X acoplado (ver siguiente sección). El equipo utilizado ha sido el modelo JSM-840 de la marca Jeol, ubicado en los Servicios Técnicos de Investigación

(SSTTI) de la Universidad de Alicante. Para evitar dañar la muestra por el calentamiento de la misma se ha procedido a trabajar con un voltaje de aceleración de 10 keV.

3.2.4 Microanálisis de dispersión de energía de rayos X

Como se ha indicado anteriormente, cuando una superficie es bombardeada con un haz de electrones, uno de los eventos que acompaña a la producción de electrones secundarios es la emisión de fotones de rayos X, cuya energía e intensidad dependen de la composición superficial de la muestra. Los rayos X se producen cuando un electrón primario lo suficientemente energético es capaz de arrancar un electrón interno de un átomo. El estado ionizado excitado sufre un proceso de relajación inmediato en el que un electrón de una capa más externa cae a la capa deficitaria, rellenando la vacante y liberando energía en forma de un fotón de rayos X, cuya frecuencia es característica para cada elemento (Figura 3.21b). A partir de la emisión de rayos X se puede obtener información química de un microvolumen de muestra sólida (entre 1-100 μm^3). Para ello la mayoría de microscopios SEM tienen acoplado un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy).²⁹ Esta técnica complementaria permite identificar los elementos presentes y establecer su concentración.²⁹ En la figura 3.21c se muestra un esquema de un espectrómetro de rayos X acoplado a un microscopio SEM.

El equipo utilizado ha sido un SEM modelo S3000N de la marca Hitachi el cual lleva acoplado un EDS modelo XFlash-3001 de la marca Bruker, ubicado en los Servicios Técnicos de Investigación (SSTI) de la Universidad de Alicante.

Este equipo se ha utilizado para la caracterización de los electrodos DSA® y Ti/Pt.

3.2.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR- ATR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy) es una herramienta que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. La región más utilizada es la región del infrarrojo medio ($670\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).²⁷

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) es una técnica de muestreo que permite examinar muestras directamente en estado sólido o líquido, sin más preparación. Simplemente basta con comprimir o depositar la muestra sobre un cristal denso de alto índice de refracción.

Utilizada en conjunción con la espectroscopia IR, la técnica ATR consiste en hacer incidir un haz de radiación infrarroja sobre una muestra depositada en un cristal de alto índice de refracción, que sea

transparente al IR, tal como seleniuro de zinc ($ZnSe$), germanio (Ge) o diamante. Dentro del cristal tienen lugar una serie de reflexiones múltiples del haz IR (figura 3.22). Cada una de estas reflexiones produce una onda evanescente que penetra en la muestra, donde puede absorberse para 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 región superficial de la misma.²⁷

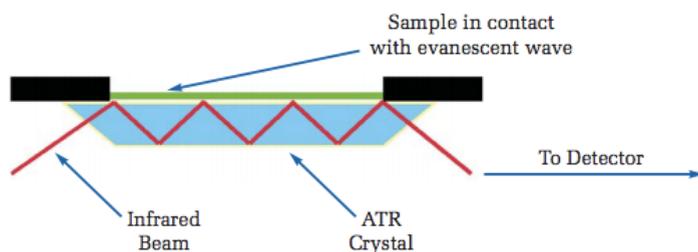


Figura 3.22. Esquema de reflexión mediante la técnica ATR.³⁰

La profundidad de penetración de la onda evanescente varía en función de la longitud de onda de la radiación incidente, del índice de refracción de los dos materiales y del ángulo que forma el haz incidente con la interfase, pero en general es del orden de unas pocas micras. Por esta razón, los espectros de reflectancia total atenuada son similares, que no idénticos, a los espectros de absorción ordinarios. En general, se observan los mismos picos pero con intensidades relativas distintas. La intensidad de las bandas de absorción en FTIR-ATR es proporcional a la concentración de una determinada especie en la superficie de la muestra analizada, pero también depende del grado de contacto entre el cristal y la muestra.

Por ello es importante asegurar una misma compresión entre ambos elementos.³¹

El equipo empleado es un espectrofotómetro Nicolet 5700 equipado con detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS, deuterated triglycine sulfate), perteneciente al Instituto Ciencia de Materiales (IUMA) ubicado en la Universidad de Alicante. El sistema tiene una purga continua mediante un flujo de aire comprimido seco y libre de CO₂. El accesorio ATR se acopla a la cámara de alojamiento del sistema óptico. Se ha utilizado cristales de seleniuro de zinc (ZnSe) y de diamante. Cada espectro se obtuvo mediante la acumulación de 200 interferogramas, con una resolución de 4 cm⁻¹. Se ha empleado la banda prominente centrada a 1030 cm⁻¹ para la normalización de los espectros, así como un algoritmo de corrección ATR para corregir las distorsiones de las intensidades de pico relativas y el desplazamiento hacia el rojo de la posición de las bandas respecto a un espectro IR de transmisión.

3.2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Specroscopy) es una técnica espectroscópica de análisis químico que proporciona información, tanto cualitativa como cuantitativa, sobre la composición elemental, grado de oxidación atómicos y estructuras químicas que componen capas superficiales (de entre 1 y 5 nm) de la muestra.²⁷

Esta técnica consiste en irradiar una muestra sólida con un haz de Rayos X y determinar la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por la muestra. La irradiación con rayos X de energía suficiente provoca, entre otros fenómenos, la emisión de electrones de la capa de valencia o de capas más internas de los átomos presentes en la muestra. Esta emisión de electrones ocurre con una energía cinética determinada, que se mide en vacío con un analizador de energía de electrones. La energía cinética es característica del átomo ionizado, ya que está relacionada con la energía con la que estos electrones se encuentran enlazados al átomo. De acuerdo con el principio del efecto fotoeléctrico, la ecuación fundamental en XPS relaciona la energía cinética del electrón arrancado con la diferencia entre la energía del haz incidente ($h \cdot \nu$) y la energía de ligadura o potencial de ionización del electrón.²⁷

$$E_b = h \cdot \nu - E_k - w \quad (3.8)$$

donde:

E_b es la energía de ligadura o potencial de ionización del electrón excitado relativo al nivel de Fermi. Es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que se ha emitido. Depende por tanto del átomo de procedencia como del estado de valencia del átomo en cuestión.

$h \cdot \nu$, es la energía de la fuente de rayos X utilizada, siendo h la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación incidente.

E_k , es la energía cinética del electrón emitido, el cual es arrancado de la estructura electrónica y registrado en un

anizador de energías de electrones.

w , es la función de trabajo, o energía mínima necesaria para arrancar un electrón en el nivel de Fermi (el más débilmente enlazado). Depende tanto de la muestra como del espectrómetro.

Mediante la expresión 3.8 se puede representar el típico espectro del XPS en el cual se refleja la cantidad de electrones detectados (eje Y) frente a la energía de ligadura (eje X). En la figura 3.23 se muestra un diagrama esquemático del fenómeno de fotoemisión de electrones y de los componentes esenciales de un sistema XPS.

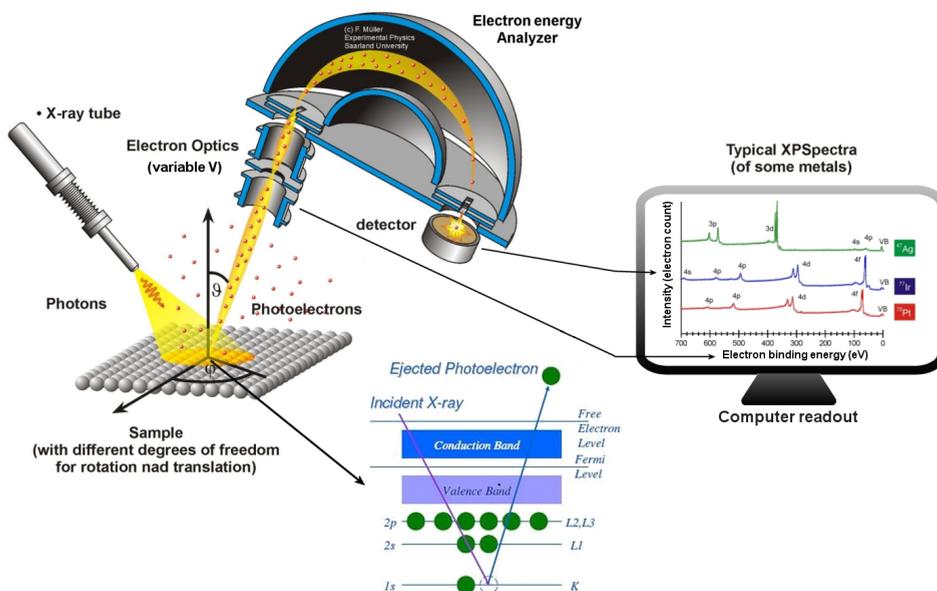


Figura 3.23. Componentes de un sistema XPS y diagrama esquemático del fenómeno de fotoemisión de electrones. (Adaptado de esquema original de F. Müller. Experimental Physics. Saarland University)³²

Los fotoelectrones extraídos de la muestra presentan valores de energía de ligadura diferentes, según la naturaleza o el estado de valencia del átomo de procedencia. Generalmente, la energía de ligadura aumenta con el aumento del estado de oxidación del átomo o, de forma más general, cuanto más electronegativo es el entorno de coordinación del átomo.

En un espectro XPS, la anchura del pico de energía del electrón emitido está determinada por el tiempo de vida del hueco que ha dejado el electrón, la fuente de rayos X utilizada y la resolución del analizador de electrones. Otro factor que puede afectar a la forma del pico es el hecho de que una fracción de electrones puede perder energía a consecuencia de choques inelásticos producidos con otros átomos a medida que emergen del interior del material hacia la superficie. De hecho, la existencia de choques inelásticos es responsable de la extremada sensibilidad superficial de la técnica, puesto que la mayoría de fotoelectrones arrancados por los rayos X muy penetrantes son completamente detenidos por choques con átomos de capas superficiales más externas en su trayectoria hacia la superficie. De este modo, sólo una pequeña fracción procedente de las capas más externas (1-5 nm) logra pasar al vacío y llegar al detector.

Como consecuencia de la anchura de los picos de fotoemisión, no suele ser posible resolver adecuadamente diferentes entornos atómicos de un mismo elemento con energías de ligadura próximas. Para identificar las distintas contribuciones se hace necesario aplicar un procedimiento de deconvolución, utilizando funciones de curvas

Gaussianas, curvas Lorentzianas o una combinación de ambas. Los factores instrumentales (fuente de rayos X y espectrómetro) son responsables de la forma gaussiana, mientras que la forma inherente debida al tiempo de vida del estado ionizado excitado confiere una forma lorentziana.

Por regla general, el sistema experimental consta de:

- Una fuente de rayos X, generados bombardeando un ánodo con electrones de alta energía procedentes de un filamento incandescente de wolframio. Los ánodos típicos suelen ser o bien de magnesio (Mg) o de aluminio (Al), ya que la línea principal de rayos X, $K\alpha_{1,2}$, es lo suficientemente energética como para arrancar electrones de todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno.
- Un sistema de Ultra-Alto Vacío (UHV) formado por bombas turbomoleculares y bombas iónicas, junto con bombas rotatorias de aceite utilizadas para obtener el vacío previo. El sistema es necesario para facilitar que los fotoelectrones alcancen el analizador sin colisionar con moléculas gaseosas residuales y evitar la pérdida de la señal.
- Un analizador de energía de electrones, que recoge los fotoelectrones emitidos desde la muestra y mide la distribución de sus energías cinéticas. El analizador es comúnmente de tipo hemisférico. Las dos superficies hemisféricas concéntricas se encuentran a potenciales diferentes, lo que permite la deflexión de los fotoelectrones de energía adecuada a lo largo del analizador y su focalización en

el detector, que consta de un número determinado de multiplicadores de tipo “channeltron” para medir la intensidad en un rango de energías de ligadura. En el modo de energía constante, todos los fotoelectrones son retardados a una energía de paso constante antes de su entrada en el analizador.

Todo ello está controlado por un sistema informático que se encarga además de procesar y analizar los datos adquiridos.

El equipo empleado para la obtención de los XPS ha sido un espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific totalmente automatizado, capaz de realizar espectros con monocromador de alta resolución y de pequeña área, ubicado en los Servicios Técnicos de Investigación (SSTTI) de la Universidad de Alicante.

En los análisis realizados, se utilizó como fuente de excitación la radiación monocromática de un ánodo de Al ($K_{\alpha}=1486.6$ eV) y un tamaño de haz de 300 μm . Para registrar la energía de los fotoelectrones se empleó un analizador hemisférico provisto de un detector channeltron de 128 canales. El analizador trabajó en modo de energía constante, con energías de paso de 200 eV para los espectros de amplio rango de energía y de 20 o 50 eV para los espectros de alta resolución. La presión de la cámara de vacío durante el análisis fue de $5 \cdot 10^{-8}$ Pa. La transición C1s a 284.6 eV se tomó como referencia para la determinación de la posición de los picos. Los valores de energía de ligadura obtenidos tienen una

precisión de ± 1.0 eV en los espectros de amplio rango y ± 0.2 eV en los de alta resolución. Todas las curvas XPS fueron deconvolucionadas utilizando una combinación de funciones Gaussiana y Lorentziana en proporción 80:20 sin cola exponencial, tras una corrección no lineal de la línea de base de tipo Shirley. Para la cuantificación elemental se integraron las áreas de los picos y se dividieron por los factores de sensibilidad atómicos de Scofield. Para prevenir el efecto de carga superficial se utilizó un cañón de electrones de baja energía (flood electron gun).

Durante los análisis se han llevado a cabo dos tipos de espectro XPS. En primer lugar se ha realizado un espectro de amplio rango de energía donde se han identificado los picos de los elementos presentes. En segundo lugar, se ha realizado un segundo espectro de mayor resolución sobre los elementos de interés.

3.2.7 Medida del grado de polimerización

El grado de polimerización (DP, degree of polymerization) se define como el número de unidades monoméricas en una macromolécula, en una molécula polimérica u oligomérica, o bien en un bloque o una cadena de dicha molécula.³³ En los sustratos celulósicos, el grado de polimerización determina la abundancia relativa de enlaces de β -1,4-glucosídico. El grado de polimerización de la celulosa procedente del algodón crudo está entre 2300 y 3000.³⁴

La determinación del grado de polimerización es la base para evaluar la degradación o daño que sufren las cadenas de celulosa como consecuencia de la acción del calor, luz, ácidos, álcalis, agentes oxidantes y reductores, y similares, que son utilizados en su procesamiento o purificación. Entre estos procesos de procesado se encuentran los de descrudado y blanqueo. Así, por ejemplo, el grado de polimerización del algodón tras el blanqueo está en el rango de 1800 a 2000.³⁴

3.2.7.1 Grado de polimerización y masa molar

En un polímero *monodisperso*, todas las moléculas del polímero tienen un tamaño idéntico, es decir una misma longitud de cadena y una misma masa molecular. En estos casos, el grado de polimerización se determina dividiendo la masa molecular de la macromolécula entre la masa molecular de la unidad monomérica. Sin embargo, muchos sistemas poliméricos son *polidispersos*, esto es, contienen cadenas moleculares de una multiplicidad de longitudes, con lo cual no hay uniformidad respecto a la masa molecular. En este tipo de sistemas se encuentra una distribución de masas moleculares, antes que un valor fijo, y por tanto también una distribución de tamaños moleculares y de grados de polimerización (Figura 3.24).

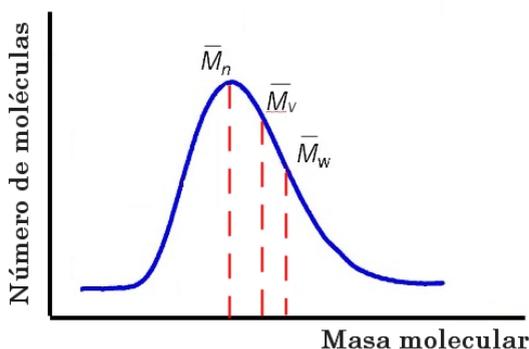


Figura 3.24. Distribución de masas moleculares de un sistema polimérico.

Por esa razón en los polímeros polidispersos se elige un promedio de la masa molar. Existen diferentes definiciones de dicho promedio y así se distingue entre:

- a) Masa molar promedio en número, \bar{M}_n

Es un promedio ponderado por la proporción del número de moléculas (o moles) con una masa molecular dada, M_i , respecto al número total de moléculas. Es decir, es un promedio ponderado por la fracción molar.

$$\bar{M}_n = \sum x_i \cdot M_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (3.9)$$

- b) Masa molar promedio en peso, \bar{M}_w

En este caso el promedio está ponderado por la fracción másica, es decir por la proporción de la masa de moléculas con masa molecular M_i respecto a la masa total de moléculas.

$$\bar{M}_w = \sum \frac{w_i}{w} M_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (3.10)$$

c) Masa molar promedio en viscosidad, \bar{M}_v

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (3.11)$$

donde:

M_i , es la masa molecular de la fracción monodispersa i , que forma parte del sistema polidisperso.

N_i , es el número de moléculas (o moles) con masa molecular M_i .

w_i , es la masa de moléculas con masa molecular M_i

a es el exponente de la ecuación de Mark-Houwink, que relaciona la viscosidad específica con la masa molecular (ver más adelante)

De forma análoga se define distintos tipos de grado de polimerización. Según el tipo de masa molar utilizada, se distingue entre el grado de polimerización promedio en número, \overline{DP}_n , promedio en peso, \overline{DP}_w , y promedio en viscosidad, \overline{DP}_v , como: ^{35,36}

$$\overline{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0} \quad (3.12)$$

$$\overline{DP}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0} \quad (3.13)$$

$$\overline{DP}_v = \frac{\bar{M}_v}{M_0} \quad (3.14)$$

donde M_0 es la masa molecular de la unidad monomérica.

3.2.7.2 Grado de polimerización y viscosidad

En esta tesis doctoral se estimará el grado de polimerización del algodón a partir de medidas de la viscosidad. En otras palabras, se medirá el grado de polimerización promedio en viscosidad, \overline{DP}_v (ec. 3.14). El método consiste en disolver el polímero en un disolvente adecuado, tal que el proceso de disolución no altere la longitud de la cadena. El soluto polimérico afecta sensiblemente a la viscosidad del disolvente, incluso a bajas concentraciones, porque las macromoléculas modifican el flujo de un fluido en un amplio rango. Así, cuanto más largas sean las cadenas poliméricas mayor será la viscosidad de la disolución.

La viscosidad de un sistema polímero-disolvente depende además de la concentración. Cuanto mayor es la concentración mayor es la viscosidad. Se han propuesto diferentes modelos empíricos que se ajustan a la variación experimental de la viscosidad con la concentración (ecuación de Huggins, de Kraemer, de Martin,...).³⁷ En todos ellos aparece un parámetro denominado *viscosidad intrínseca*, $[\eta]$, que representa la contribución del soluto a la viscosidad de la disolución. La viscosidad intrínseca se define como el límite del cociente entre la viscosidad específica y la concentración del polímero en disolución:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3.15)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (3.16)$$

donde:

η , viscosidad dinámica de la disolución del polímero.

η_0 , viscosidad dinámica del disolvente.

η_{sp} , viscosidad específica, o variación relativa de la viscosidad a consecuencia de la presencia de moléculas de polímero. Es adimensional.

c , concentración de polímero, usualmente expresada en g/mL ó g/dL.

$[\eta]$, viscosidad intrínseca, que tiene unidades de c^{-1}

La viscosidad intrínseca se relaciona con la masa molar promedio de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (3.17)$$

Donde K y a son constantes que dependen del sistema polímero-disolvente y de la temperatura. Más concretamente el exponente adopta un valor diferente según la forma y la rigidez de las cadenas poliméricas en disolución. Los valores de estas constantes se determinan empíricamente a partir de medidas de la viscosidad específica de sistemas monodispersos polímero-disolvente de diferentes masas molares conocidas. Los valores de las constantes se encuentran tabulados para una infinidad de macromoléculas. Para la celulosa y sus derivados el valor de a está comprendido entre 0.75 y 1.

Así pues, una vez determinada la viscosidad intrínseca y usando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, la ecuación para la \bar{DP}_v queda:

$$\overline{DP}_v = \frac{1}{M_0} \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{\frac{1}{a}} = K' [\eta]^{\frac{1}{a}} \quad (3.18)$$

3.2.7.3 Fundamento del método

Una técnica ampliamente utilizada es la disolución del tejido de algodón en una disolución alcalina de cuprietilendiamina (Cuen) y la posterior medida de la viscosidad. La cuprietilendiamina es un complejo metálico de Cu(II) con etilendiamina, cuyas disoluciones son razonablemente estables a la luz y en contacto con el aire. Las disoluciones de Cuen suelen tener una concentración de Cu(II) cercana a 0.5 M y una razón molar metal:ligando de aproximadamente 1:2.³⁸ Para promover la disolución del material celulósico, el complejo metálico Cuen actúa deprotonando los grupos hidroxilo en las posiciones C₂ y C₃ de las unidades de anhidroglucosa y coordinándose con ellos, de acuerdo con el siguiente esquema:³⁹

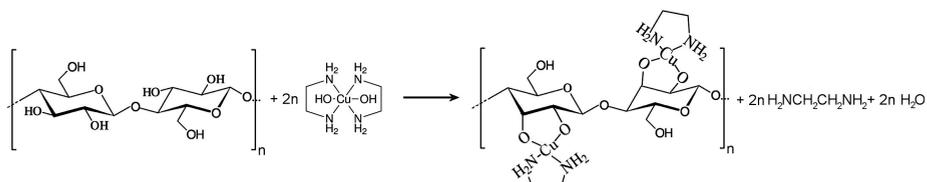


Figura 3.25. Esquema de reacción entre la celulosa y el Cuen.

La medida de la viscosidad se ajusta a la norma ASTM D1795-13 “Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose”.⁴⁰ El grado de polimerización se obtiene a partir de la viscosidad intrínseca aplicando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para el sistema celulosa-Cuen.

La viscosidad se mide en un viscosímetro capilar, como por ejemplo de Cannon-Fenske (Figura 3.26). En un viscosímetro capilar se mide el tiempo que tarda en fluir un determinado volumen de fluido a través de un tubo capilar de radio r y longitud L , como consecuencia de una diferencia de presión existente entre los extremos.

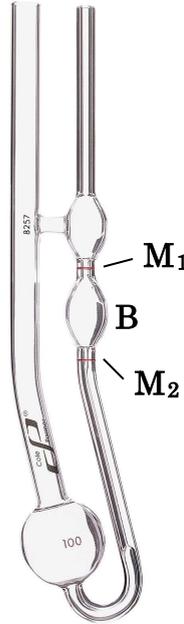


Figura 3.26. Viscosímetro capilar de Cannon-Fenske.⁴¹

La ley de Poiseuille establece la relación entre el caudal volumétrico (V/t) y la viscosidad para un fluido que atraviesa un tubo cilíndrico en régimen laminar. Para el caso en el que el movimiento del fluido se deba a la acción de la gravedad (como en un viscosímetro capilar Cannon-Fenske), la diferencia de presión es la ejercida por la columna de fluido y la expresión de la ley de Poiseuille da:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8L} \frac{gh}{V} \rho t = C \rho t \quad (3.19)$$

donde:

η , viscosidad dinámica del fluido

ρ , es la densidad del fluido

C , es una constante característica de la geometría del viscosímetro, que suele ser suministrada por el fabricante, o bien determinada mediante el calibrado del instrumento con un fluido patrón de viscosidad conocida.

t , es el tiempo que un volumen fijo de líquido tarda en atravesar el capilar. En la práctica se mide el tiempo que tarda el fluido contenido en el bulbo situado inmediatamente por encima del capilar, B , en recorrer el espacio comprendido entre las dos marcas, M_1 y M_2 (Figura 3.28)

En el caso de la medida de disoluciones de macromoléculas, es más conveniente expresar la viscosidad en relación con la viscosidad del disolvente (viscosidad relativa, η_{rel}). De este modo se hace innecesario conocer la constante del viscosímetro. Si además la disolución polimérica es diluida, se puede considerar con muy buen grado de aproximación que su densidad es igual a la del disolvente, con lo que la viscosidad relativa es simplemente el cociente entre los tiempos de flujo de la disolución y disolvente medidos en el mismo instrumento y a la misma temperatura:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \frac{t}{t_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (3.20)$$

Con un valor único de la viscosidad relativa, la norma hace uso de la ecuación de Martin para deducir la viscosidad intrínseca:

$$\log \left[\frac{(\eta_{sp})}{c} \right] = \log[\eta] + k \cdot [\eta] \cdot c \quad (3.21)$$

donde k , toma el valor de 0.13 y η_{sp} es la viscosidad específica o variación relativa de la viscosidad, tal y como se definió anteriormente ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$). En base a la ecuación de Martin, los valores del producto $[\eta] \cdot c$ se encuentran tabulados en función de η_{rel} (rango 1.1-19) para disoluciones de celulosa en Cuen.

La ley de Poiseuille que constituye la base de la medida es válida para fluidos incompresibles (cuya densidad es independiente de la presión) y newtonianos (es decir en los que la viscosidad es constante e independiente del gradiente de velocidad o velocidad de cizalla). Sin embargo, las disoluciones de celulosa son líquidos no newtonianos. No obstante, la influencia de la velocidad de cizalla es más pequeña para las muestras de baja masa molecular y a bajas concentraciones que para muestras de alto grado de polimerización y de altas concentraciones. Para evitar el efecto de la velocidad de cizallamiento, se fijan unos límites de viscosidad intrínseca y de concentración dentro de los cuales dicho efecto es insignificante. Estos límites quedan resumidos en la expresión 3.22.⁴⁰

$$[\eta] \cdot c = 3.09 \pm 0.5 \quad (3.22)$$

donde,

$[\eta]$, es la viscosidad intrínseca (dL/g)

c , es la concentración de celulosa (g/dL)

Una vez determinada la viscosidad intrínseca, se hace uso de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada con unos valores apropiados de las constantes K y a . En la bibliografía se han propuesto diversas ecuaciones que relacionan el grado de polimerización con la viscosidad intrínseca en disoluciones de celulosa en Cuen. Las descritas en los trabajos más antiguos estaban basadas en la ecuación de Staudinger, $DP = k_m[\eta]$, con una gran disparidad entre los valores de k_m obtenidos por diferentes laboratorios o en función del rango de DP medido.⁴²⁻⁴⁴ El método estándar ASTM D1795-13 propone, la ecuación 3.23 (en dL/g).

$$DP = 190 [\eta] \quad (3.23)$$

En la literatura más actual⁴⁵ se ha criticado la validez de esta ecuación por referirse a un tipo indefinido de DP promedio, diferente tanto de \overline{DP}_w como de \overline{DP}_v , que varía con la distribución de la longitud de cadena. En este trabajo sin embargo usaremos la ecuación 3.23 por su sencillez.

3.2.7.4 Procedimiento experimental

Antes de proceder a la disolución propiamente dicha de la muestra en el disolvente Cuen, es necesario realizar una preparación del tejido con el objetivo de eliminar componentes no fibrosos naturales o añadidos, tales como grasas, ceras, resinas, etc. Para la preparación hemos seguido las indicaciones de la norma UNE 57-039-92 “Pastas: Determinación del índice de viscosidad límite de celulosa en disoluciones diluidas: Parte 1: Método de la cuprietilendiamina”.⁴⁶

La preparación consiste en introducir una muestra de unos 3 g, seca al aire, en un aparato Soxhlet con éter de petróleo durante 1 h a un ritmo mínimo de 6 ciclos por hora. Se deja evaporar el petróleo ligero de la muestra, se empapa la muestra en agua fría destilada o desionizada durante 1 h y luego en una nueva porción de agua a 65 ± 5 °C durante otra hora. En ambos casos, se emplea una relación de líquido a muestra de 100:1. Se agita la disolución de vez en cuando. Se elimina el exceso de agua de la muestra por prensado, succión o centrifugación y se deja secar al aire.⁴⁶

Tras la preparación, se pesa una cantidad adecuada de muestra de tejido seco y se introduce en un frasco de vidrio en el que se añade 25 mL de agua. El frasco se tapa y se agita para humedecer y dispersar la muestra. A continuación se introducen otros 25 mL de solución de hidróxido de cuprietilendiamina (de la casa Panreac, concentración 1M y razón molar etilendiamina:Cu de 2:1). A través de una cánula practicada en el tapón se introduce una corriente de nitrógeno para evacuar todo el aire, se cierra y se agita en un agitador mecánico, hasta la completa disolución de la muestra (tiempo mínimo de 2h), asegurándonos de que no ha quedado ningún resto sin disolverse.⁴⁰

La solución obtenida se introduce en un viscosímetro Cannon-Fenske, situado en un vaso de precipitados conectado a un baño termostático a 25°C mediante un termostato de recirculación (serie 9100 con tanque de 6 litros de la casa PolyScience), y se deja que alcance el equilibrio térmico por un tiempo de 5 min antes de realizar la medición (Fig. 3.27). Mediante succión se llena el bulbo inferior de

la rama capilar hasta sobrepasar la marca superior M_2 . Se deja entonces fluir el líquido y se mide el tiempo necesario que el menisco tarda en recorrer la distancia entre la marca superior e inferior.

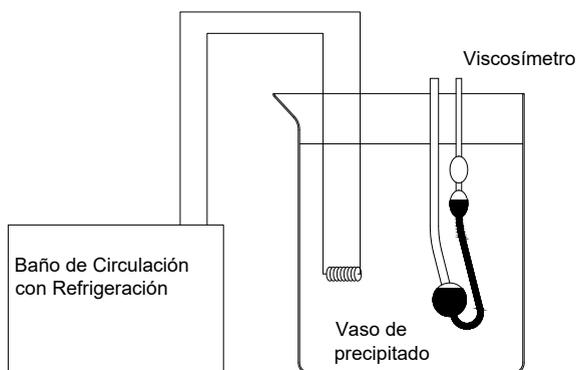


Figura 3.27. Esquema del montaje del viscosímetro (Fuente: Elaboración propia).

Con antelación a esta medida, y siguiendo el mismo procedimiento, se debe medir el tiempo de efusión del disolvente Cuen en el mismo instrumento. Antes de proceder a la medida de la disolución de celulosa, es necesario enjuagar el viscosímetro con la disolución de ensayo para eliminar disolvente residual.

En todos los casos, el proceso se repite para obtener al menos dos réplicas de la medida, que no deben exceder en más de $\pm 2.5 \%$.

4 Técnicas y procedimientos de análisis químico

En esta sección se describe las técnicas y procedimientos de análisis para la determinación cuantitativa de un conjunto de especies

químicas en los baños electrolíticos de blanqueo, así como para el seguimiento de su evolución durante el proceso electrolítico. De esta forma, se ha prestado atención al contenido en cloruro, cloro libre y total, peróxido de hidrógeno y materia orgánica (COT).

4.1 Espectrofotometría UV-visible

Muchas de las técnicas de análisis empleadas en esta tesis se basan en la transformación completa del analito y el análisis espectrofotométrico de los productos fuertemente coloreados formados o de reactivos coloreados remanentes.

Mientras que la espectroscopía IR proporciona información sobre las transiciones vibracionales de la sustancia bajo estudio, la espectroscopía UV-visible facilita información sobre las transiciones electrónicas. La radiación en el rango UV-visible es absorbida por los electrones de valencia del átomo o molécula, que por tanto son promovidos a estados excitados, liberándose el exceso de energía en forma de calor. Las diferencias entre energías de los estados (orbitales) fundamentales y excitados son características de la molécula. En consecuencia, el espectro de absorción UV-vis puede utilizarse para la identificación de compuestos. Además la medida de la absorbancia a una longitud de onda fija permite el análisis cuantitativo de muestras mediante la aplicación de la Ley de Lambert-Beer y su comparación con patrones de concentración conocida.

La ley de Lambert-Beer relaciona la atenuación en la intensidad de un haz de luz que atraviesa una disolución que contiene a la especie absorbente B con la concentración de dicha especie. La atenuación en la intensidad lumínica se expresa como el cociente entre la intensidad de luz transmitida, I_1 , respecto a la intensidad de luz incidente, I_0 :

$$-\log \frac{I_1}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.24)$$

donde:

I_1 , es la intensidad de la luz transmitida.

I_0 , es la intensidad de la luz incidente.

ε , es el coeficiente de absorción molar.

c , es la concentración de la especie absorbente.

l , es el camino óptico (anchura de la cubeta que contiene la disolución).

El cociente $-\log (I_1/I_0)$, recibe el nombre de absorbancia (A), lo que permite escribir la ley como:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.25)$$

Por otro lado, el cociente I_1/I_0 se denomina transmitancia (T). Por lo tanto, se puede concluir que:

$$A = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3.26)$$

La ley predice que, a una longitud de onda constante, existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de especie

absorbente. No obstante, aparecen desviaciones de la idealidad para disoluciones concentradas.²⁷ Esta circunstancia, unida al hecho de que el valor de ϵ depende también del disolvente y resto de componentes de la disolución (efecto matriz), hace que sea más práctico construir una recta de calibrado empírica que utilizar la expresión matemática directamente. La recta se obtiene midiendo la absorbancia, a la longitud de onda de un máximo de absorción, de una serie de disoluciones patrón de concentración perfectamente conocida. El rango de concentraciones se delimita para evitar las desviaciones de la linealidad y procurando trabajar con valores de absorbancia entre 0 y 1.

En aquéllas determinaciones analíticas basadas en medidas de absorbancia en las que se use un kit de reactivos comercial, se emplea un espectrofotómetro dedicado que se encuentra precalibrado a una longitud de onda preseleccionada para cada tipo de ensayo.

4.2 Determinación de la concentración de cloro libre y total.

Para la determinación del cloro libre se ha empleado el método colorimétrico, por el cual en una solución débilmente ácida el cloro libre reacciona con dietil-p-fenilendiamina (DPD) dando un colorante violeta rojizo que se determina fotométricamente (Figura 3.28.).^{47,48}

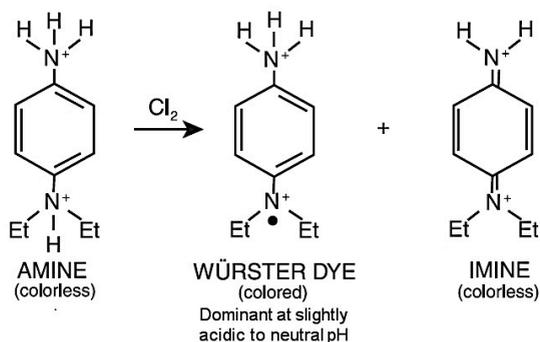


Figura 3.28. Productos de la reacción DPD-Cloro.⁴⁹

El análisis está basado en la norma UNE-EN ISO 7393-2 Calidad del agua. Determinación de cloro libre y de cloro total Parte 2: Método colorimétrico con N,N-dietil-1,4-fenilendiamina, destinado al control de rutina.⁴⁸ El procedimiento permite la determinación del cloro libre, que es el cloro disuelto en forma de cloro elemental o como ácido hipocloroso, hipoclorito o tricloruro, y el cloro total, definido como la suma de cloro libre y cloro combinado. El cloro combinado es aquél que se encuentra disuelto en forma de cloraminas o cloraminas orgánicas. El cloro total se obtiene a partir de la determinación colorimétrica del producto de la reacción de DPD en presencia de exceso de yoduro potásico. El cloro combinado se obtiene por diferencia entre los valores de cloro total y libre. Los resultados se expresan habitualmente como mg/L de Cl_2 .

Los ensayos se realizaron con kits comerciales (Merck Spectroquant®) y la medida fotométrica se llevó a cabo en un fotómetro (modelo NOVA 60 Spectroquant® de Merck) precalibrado, a 510 nm. Se realizaron análisis preliminares de cloro libre y total en

los baños electrolíticos a diferentes tiempos de electrólisis (Spectroquant®, ref. 1.00597.0001) y se observó que el contenido en cloro total era idéntico al cloro libre, lo que indica ausencia de cloro combinado. Por lo tanto, en los ensayos rutinarios posteriores se analizó solamente el cloro libre (Spectroquant®, ref 1.00595.0001). El kit comercial es capaz de determinar cloro libre en el intervalo comprendido entre 0.03-6.00 mg/L de Cl₂.

Mediante este ensayo se determinó la variación de cloro libre en el transcurso de las operaciones de blanqueo mediante electro-cloración (tanto en presencia como en ausencia de tejido). Para ello se tomaron alícuotas del baño electrolítico a intervalos de tiempo determinados. Las muestras se sometieron a dilución cuando fue necesario para ajustarse al rango permitido de medida. De forma general se extrajeron muestras de 50 µL y se diluyeron en proporción 1:1000. Si el pH del baño electrolítico se encuentra fuera del rango entre 4 y 8, es necesario reajustar el pH de la muestra mediante adición de NaOH 1M o de H₂SO₄ 0.5M antes de proceder a la adición de los reactivos de análisis.

4.3 Determinación de la concentración de cloruro

Para la determinación de la cantidad de cloruro se ha empleado la técnica de la valoración conductimétrica. Esta técnica está basada en la conductividad electrolítica.

La conductividad electrolítica es una medida de la capacidad de una disolución para permitir el paso de una corriente eléctrica. La conducción se realiza por migración de los iones bajo la influencia de un gradiente de potencial eléctrico generado entre los electrodos. Del mismo modo que ocurre con un conductor metálico, las disoluciones electrolíticas obedecen la ley de Ohm, ($E = i \cdot R$). Es decir, al aplicar un potencial E entre dos electrodos, la corriente i que fluye varía inversamente con la resistencia R de la disolución. El inverso de la resistencia ($1/R$) es la conductancia S de la disolución (Ω^{-1} o Siemens, S). La conductancia de una disolución depende inversamente de la distancia entre los electrodos d y directamente de su área A :

$$\frac{1}{R} = S = k \cdot \frac{A}{d} \quad (3.27)$$

La constante k se denomina conductividad específica ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ó $S \cdot \text{cm}^{-1}$) o simplemente conductividad. Para la determinación de una conductividad específica sólo es necesario sumergir dos electrodos de área conocida en la disolución, separarlos una distancia conocida y aplicar un potencial variable. A partir de la medida de la intensidad que circula se obtiene el valor de la conductividad:

$$k = \frac{i \cdot d}{E \cdot A} \quad (3.28)$$

En las valoraciones conductimétricas se sigue la variación de conductividad (o conductancia) que aparece como resultado de la adición del valorante. Las valoraciones suelen proporcionar muy buenos resultados cuando las especies iónicas presentes inicialmente

se reemplazan por otras con conductividades iónicas significativamente diferentes.

En el análisis de cloruros, el valorante seleccionado es el nitrato de plata ($AgNO_3$). La reacción que ocurre hasta el punto de equivalencia es la siguiente:



Antes del punto de equivalencia se produce una sustitución equimolar de iones Cl^- por NO_3^- . Dado que la conductividad iónica del ion Cl^- es ligeramente superior a la del ion NO_3^- ($\lambda_{Cl^-}^0 = 76.31$, $\lambda_{NO_3^-}^0 = 71.42$ S cm²/mol), se observa una ligera disminución de la conductividad. Después de alcanzar el punto de equivalencia, el exceso de iones plata y nitrato va a provocar un aumento de la conductividad de la disolución. Así, en una curva de titulación k frente a volumen de valorante se observan dos ramas lineales contrapuestas de pendiente diferente, cuya intersección determina el volumen del punto final (Figura 3.29).

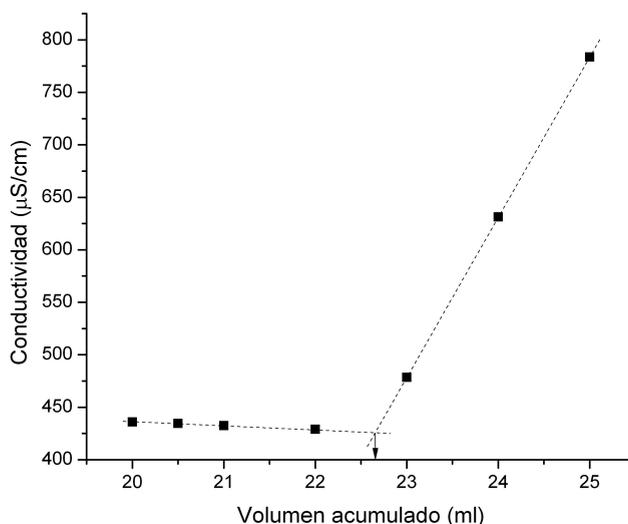


Figura 3.29. Gráfica obtenida de la valoración conductimétrica, donde se representa la conductividad frente al volumen acumulado.

La conductividad específica se midió con una celda de conductividad Crison modelo 50 64, provista con sonda de temperatura, conectada a un conductímetro Crison modelo CM35, bajo agitación magnética (figura 3.30). Los valores de conductividad se dan a 25°C y corregidos por el efecto de dilución. El factor de dilución, f , se calcula como el cociente entre el volumen inicial de muestra, V_0 , y el volumen total en cada punto de la curva de valoración, V_T (volumen inicial más volumen añadido). La conductividad corregida es:

$$k_{\text{corregida}} = \frac{k_i}{f} = k_i \cdot \frac{V_T}{V_0} \quad (3.30)$$

Como reactivo valorante se empleó una disolución de $AgNO_3$ 25 mM, preparada por dilución a partir de una disolución estándar de $AgNO_3$ 0.1 M (Sigma Aldrich).

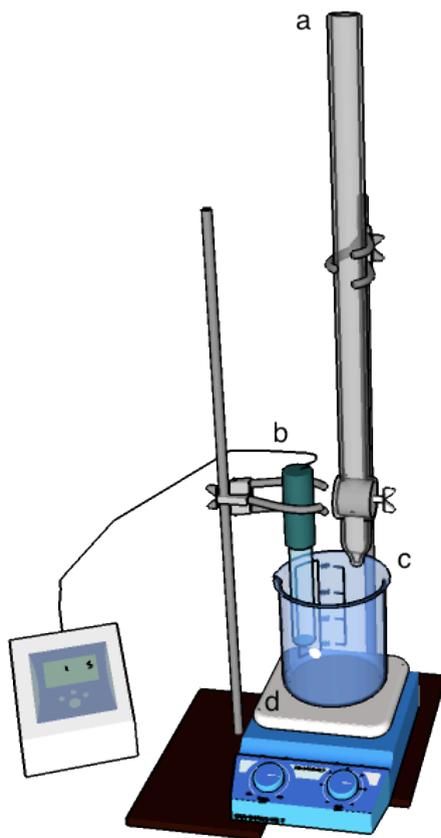


Figura 3.30. Esquema experimental. a) bureta, b) celda de conductividad, c) vaso de precipitado y d) agitador magnético.

Debido a la alta concentración de cloruro presente en los baños electrolíticos, se extrajo un volumen de muestra de 500 μL , los cuales se diluyeron en proporción 1:100 y se ajustaron a un rango de pH entre 2 y 3, por adición de unas gotas de HNO_3 1M. De ese volumen se extrajo un volumen inicial de 20 mL a partir del cual se han iniciado las determinaciones de la conductividad.

4.4 Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Para la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno, se emplea un método colorimétrico basado en la formación de un complejo de color amarillo en medio ácido como consecuencia de la reacción selectiva entre peróxido de hidrógeno y los iones $Ti(IV)$, como se muestra en la reacción 3.31:^{50,51}



La reacción del $Ti(IV)$ con H_2O_2 ocurre a temperatura ambiente y la formación del complejo amarillento es inmediata, manteniéndose este compuesto estable durante varias horas. La absorbancia de la solución resultante se mide a 410 nm aproximadamente diez minutos después de la reacción. La figura 3.31a muestra un espectro de absorción del complejo H_2TiO_4

La determinación se realiza en viales de 25 mL en los que se introduce:

- 2 ml de solución de $TiCl_4$ 2N preparada en H_2SO_4 (20% v/v).
- 2 ml de una solución de ácido sulfúrico concentrado (36 N)
- 5 ml de la muestra de la solución a analizar.
- Volumen de agua hasta completar el volumen total.

La medición se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-vis JASCO V-660 en cubetas de cuarzo de 10 mm. La concentración de H_2O_2 se obtuvo a partir de la absorbancia a partir de una curva de calibrado

realizada en las mismas condiciones con soluciones patrón de peróxido de hidrógeno (Fig. 3.31b). La recta de calibrado se obtiene en un intervalo de absorbancias 0-1, que corresponde a concentraciones máximas de peróxido de hidrógeno de 8mM. En consecuencia, las muestras que superaron dicha concentración tuvieron que ser convenientemente diluidas antes de la realización de la mezcla en el vial de 25 mL.

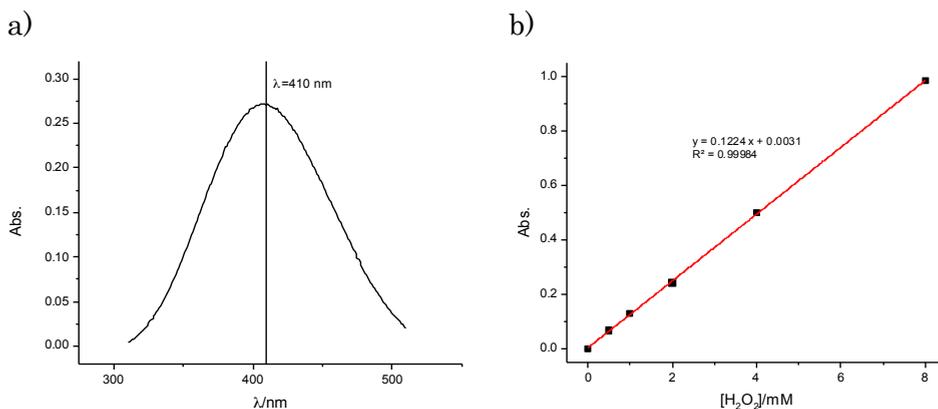


Figura 3. 31. a) Espectro de absorción del complejo H_2TiO_4 y b) Curva calibrado.

4.5 Determinación del contenido de carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total (TOC, Total Organic Carbon) es la cantidad de carbono contenido en un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de la calidad del agua. El carbono está presente en la naturaleza como carbono orgánico y como carbono inorgánico. El carbono orgánico (TOC) forma enlaces con el hidrógeno y el oxígeno, principalmente, para dar lugar a compuestos orgánicos. El carbono inorgánico (Total Inorganic Carbon, IC) es la base estructural de compuestos inorgánicos tales

como los iones carbonato y bicarbonato y el dióxido de carbono. Ambos constituyen lo que se denomina carbono total (Total Carbon, TC) y se relacionan de la siguiente manera: $TOC = TC - IC$.

Para la determinación del contenido total de carbono orgánico (TOC), se ha dispuesto de un equipo de analizador de TOC, modelo TOC-VCSN de la marca Shimadzu. Su funcionamiento se basa en la combustión de las muestras (aproximadamente 7 mL para completar toda la secuencia de lavados y enjuagues del sistema de medida y la posterior cuantificación) a una temperatura de 680°C en un horno tubular de cuarzo relleno de un catalizador de platino soportado sobre partículas de alúmina. La combustión produce vapor de agua, sales y dióxido de carbono (CO_2). El vapor de agua se elimina haciendo pasar el gas CO_2 húmedo resultante por un deshumidificador, y posteriormente se analiza la cantidad de CO_2 mediante un detector de infrarrojo no dispersivo. La señal analógica de salida del detector de infrarrojo genera un pico y el procesador de datos calcula su área, que es proporcional a la concentración de carbono. Como gas de combustión se utiliza O_2 a una presión de 2 bares y un flujo de 150 mL/min. Se ha fijado en el equipo la realización de tres medidas, y como máximo se ha fijado un número máximo de cinco medidas. Con los datos de la desviación estándar y el coeficiente de varianza entre valores, el equipo elimina automáticamente los valores anormales y hace una medida adicional hasta el valor máximo fijado para corregir este error.

La combustión de la muestra proporciona el valor del Carbono Total (TC), ya que el CO_2 proveniente de la oxidación de carbono orgánico e inorgánico se transporta en el gas portador y se mide en el detector. El Carbono Inorgánico (IC) se mide acidificando una porción de muestra y purgándola con gas para arrastrar el CO_2 formado hasta el detector. El valor de TOC se toma como la diferencia entre el TC y el IC.

El equipo se calibra a partir de patrones de hidrogenoftalato de potasio (KHP) para la determinación del TC y de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) y de carbonato de sodio (Na_2CO_3) para la determinación de IC.⁵² A partir de patrones de 1000 ppm C (1000 mg C/L), 200 y 20 ppm C de carbono orgánico e inorgánico respectivamente, el equipo realiza rectas de calibrado entre 1000-200 ppm, entre 200- 5 ppm y entre 25-1 ppm, que de cara a la medida se pueden seleccionar manualmente, o bien en modo automático (en cuyo caso se produce un mayor consumo de muestra).⁵²

5 Referencias

- ^{1.} Molina, V. M. *et al.* in *Homenatge professor Josep M. Costa. Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century* (eds. Brillas Coso, E. & Cabot Julia, P.-L.) 383–400 (Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, 2004).

2. Berenguer, R., Marco-Lozar, J. P., Quijada, C., Cazorla-Amorós, D. & Morallón, E. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon N. Y.* **47**, 1018–1027 (2009).
3. Berenguer, R., Marco-Lozar, J. P., Quijada, C., Cazorla-Amorós, D. & Morallón, E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. *Carbon N. Y.* **50**, 1123–1134 (2012).
4. Beralus, J.-M., Ruiz-Rosas, R., Cazorla-Amorós, D. & Morallón, E. Electroadsorption of Arsenic from Natural Water in Granular Activated Carbon. *Front. Mater.* **1**, 1–9 (2014).
5. Morallón Nuñez, E., Cazorla Amorós, D., Marco Lozar, J. P., Berenguer Betrián, R. & Quijada Tomás, C. Métodos electroquímicos de adsorción de contaminantes y regeneración en materiales porosos. Patente no. ES2482466 B1, España, (2015).
6. Tabti, Z. *et al.* Electrooxidation Methods to Produce Pseudocapacitance-containing Porous Carbons. *Electrochemistry* **81**, 833–839 (2013).
7. López-Bernabeu, S., Ruiz-Rosas, R., Quijada, C., Montilla, F. & Morallón, E. Enhanced removal of 8-quinolinecarboxylic acid in an activated carbon cloth by electroadsorption in aqueous solution. *Chemosphere* **144**, 982–988 (2016).
8. Quijada Tomás, C., Vitero Pérez, F. N., Monllor Pérez, P., Bonet Aracil, M. A. & Morallón Nuñez, E. Procedimiento electroquímico para el blanqueo de tela que contienen fibras celulósicas naturales. Patente no. ES2584436 B2, España,

- (2017).
9. Takasu, Y. & Murakami, Y. Design of oxide electrodes with large surface area. *Electrochim. Acta* **45**, 4135–4141 (2000).
 10. Montilla, F., Morallón, E., De Battisti, A. & Vázquez, J. L. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization. *J. Phys. Chem. B* **108**, 5036–5043 (2004).
 11. La Rosa-Toro, A. *et al.* Preparation and Characterization of Copper-Doped Cobalt Oxide Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **110**, 24021–24029 (2006).
 12. Berenguer, R., Quijada, C. & Morallón, E. Electrochemical characterization of SnO₂ electrodes doped with Ru and Pt. *Electrochim. Acta* **54**, 5230–5238 (2009).
 13. Vicent, F. *et al.* Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 607–612 (1998).
 14. Berenguer Betrián, R. Nuevos métodos electroquímicos de regeneración de carbón activado y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales. (Universidad de Alicante, 2010).
 15. Berenguer, R., Sieben, J. M., Quijada, C. & Morallon, E. Pt- and Ru-Doped SnO₂ - Sb Anodes with High Stability in Alkaline Medium. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 22778–22789 (2014).
 16. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*,. (John Wiley and Sons, 2001).
 17. Choudhury, A. K. R. *Principles of Colour and Appearance Measurement*. (Woodhead Publishing Limited, 2014).
 18. Gilabert Pérez, E. *Medida de la luz y del color*. (Editorial de la

- UVP, 2007).
19. *UNE-EN ISO 105-J02 Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J02: Determinación instrumental del grado de blanco relativo.* 14 (2001).
 20. Ganz, E. Whiteness formulas: a selection. *Appl. Opt.* **18**, 1073–8 (1979).
 21. Ganz, E. Whiteness perception: individual differences and common trends. *Appl. Opt.* **18**, 2963–2970 (1979).
 22. Minolta Camera Co., L. Spectrophotometer CM-3600d. Instruction Manual. 36 (1988).
 23. Burkinshaw, S. M. in *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration* 1–63 (John Wiley & Sons, Ltd, 2016).
 24. Wakelyn, P. J. *et al.* in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* 107–114 (CRC Press, 2006).
 25. Leng, Y. in *Materials Characterization* 127–161 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).
 26. Mehta, R. in *Scanning Electron Microscopy* 17–30 (InTech, 2012).
 27. Skoog, D. a., West, D. M., Holler, F. J. & Couch, S. R. Fundamentos de Química Analítica. *Fundam. Química Analítica* 374 (2005).
 28. Sciences, D. of M. Electron Probe Microanalyzer. Available at: <http://mineralsciences.si.edu/facilities/epma.htm>. (Accessed: 8th October 2017)
 29. Leng, Y. in *Materials Characterization* 191–219 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).
 30. Lab, T. bernasek. atr-ftir. Available at:

- <http://chemists.princeton.edu/bernasek/atr-ftir>. (Accessed: 8th October 2017)
31. Koenig, J. L. Spectroscopy of Polymers. *Spectrosc. Polym.* 77–145 (1999).
 32. Prof. Dr. Karin Jacobs. Condensed Matter Physics. Available at: <http://jacobs.physik.uni-saarland.de/english/mainframeseteng.htm>. (Accessed: 8th October 2017)
 33. Jenkins, A. D., Kratochvíl, P., Stepto, R. F. T. & Suter, U. W. International Union of Pure and Applied Chemistry, Glossary of Basic Terms in Polymer Science. *Polymer* **68**, 2287–2311 (1996).
 34. Cegarra Sánchez, J. *Fundamentos y tecnología del blanqueo de materias textiles*. (1997).
 35. Zhang, Y. H. P. & Lynd, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. *Biotechnol. Bioeng.* **88**, 797–824 (2004).
 36. Hallac, B. B. & Ragauskas, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **5**, 215–225 (2011).
 37. Abdel-Azim, A.-A. A., Atta, A. M., Farahat, M. S. & Boutros, W. Y. Determination of intrinsic viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity measurement. *Polymer (Guildf)*. **39**, 6827–6833 (1998).
 38. Nevell, T. P. in *Cellulosics Dyeing* (ed. Shore, J.) 1–80 (Society of Dyers and Colourists, 1995).
 39. Liebert, T. in *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and*

- Chemical Modification* (ed. Liebert, T. F., Heinze, T. J. & Edgar, K. J.) 3–54 (American Chemical Society, 2010).
40. ASTM International. *ASTM D1795–13, Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose*. 6 (2013).
41. Cannon - Cannon CFRC-050 Economical Glass Capillary - Fenske Routine Viscometer, Universal Size 50 - John Morris. Available at: <https://www.johnmorrisgroup.com/AU/Product/188760/Cannon-CFRC-050-Economical-Glass-Capillary-Fenske-Routine-Viscometer,-Universal-Size-50>. (Accessed: 18th February 2018)
42. Genung, L. B. Approximate Degrees of Polymerization of Cellulose Esters from Intrinsic Viscosities. *Anal. Chem.* **36**, 1817–1821 (1964).
43. Immergut, E. H., Ranby, B. G. & Mark, H. F. Recent Work on Molecular Weight of Cellulose. *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2483–2490 (1953).
44. Alexander, W. J., Goldschmid, O. & Mitchell, R. L. Relation of Intrinsic Viscosity to Cellulose Chain Length. Degree of Polymerization Range below 400. *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1303–1306 (1957).
45. Kes, M. & Christensen, B. E. A re-investigation of the Mark–Houwink–Sakurada parameters for cellulose in Cuen: A study based on size-exclusion chromatography combined with multi-angle light scattering and viscometry. *J. Chromatogr. A* **1281**, 32–37 (2013).
46. *UNE 57-039-92. Pastas: Determinación del índice de viscosidad límite de celulosa en disoluciones diluidas: Parte 1:*

- Método de la cuprietilendiamina*. 20 (1992).
47. Black & Veatch Corporation. *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. (John Wiley & Sons, Inc., 2009). doi:10.1002/9780470561331
 48. *UNE-EN ISO 7393-2 Calidad del agua. Determinación de cloro libre y de cloro total. Parte 2: Método colorimétrico con N,N-dietil-1,4-fenilendiamina, destinado al control de rutina. (ISO 7393-2:1985)*. 18 (2000).
 49. Harp, D. L. *Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater. Technical Information Series* (2002).
 50. Eisenberg, G. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15**, 327–328 (1943).
 51. Wolfe, W. C. Spectrophotometric Determination of Hydroperoxide in Diethyl Ether. *Anal. Chem.* **34**, 1328–1330 (1962).
 52. Shimadzu. User's Manual. 372 (2008).

4

Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de cloro activo

1 Introducción

Como se indicó en el capítulo 1, el blanqueo de tejidos mediante una metodología de electro-oxidación indirecta se concibe como un proceso de producción electroquímica de especies oxidantes, con la suficiente capacidad como para destruir o degradar los grupos cromóforos de la materia coloreada de la fibra de algodón, o bien atacar y remover las estructuras químicas que los contienen de la superficie del tejido.

Para conseguir este objetivo, en este capítulo se explora la generación electroquímica de especies cloradas (cloro activo) por electrolisis de una disolución de *NaCl* y su aplicación al blanqueo de un tejido de calada compuesto por algodón crudo.

Este capítulo se ha dividido en 3 apartados. El primero se centra en los conceptos básicos y la bibliografía relevante sobre la electrooxidación indirecta con cloro activo, haciendo hincapié en los diferentes tipos de especies cloradas que pueden formarse al electrolizar disoluciones acuosas de cloruro y las reacciones de interconversión entre ellas. Seguidamente se detallan las características de los experimentos realizados, incluyendo los materiales y tipo de electrodos empleados, así como los diferentes tipos de configuración empleados en las celdas electrolíticas filtro-prensa.

El último apartado describe y discute los resultados obtenidos. A su vez se organiza en diversas subsecciones en las que se presenta una caracterización estructural, química y electroquímica de los ánodos utilizados, un estudio previo de la producción electrolítica de cloro activo bajo diferentes condiciones operacionales, para acabar evaluando el efecto de diferentes factores y variables del proceso de blanqueo (corriente, tiempo de electrolisis, pH, temperatura, configuración del celda, etc) sobre el grado de blanco (obtenido mediante espectrofotometría de reflectancia difusa) y sobre la estructura, morfología y composición química superficial de las fibras de algodón, (determinadas mediante microscopia electrónica de

barrido, SEM, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, XPS y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada ,FTIR-ATR).

En otro subapartado de este capítulo se ha analizado el efecto de los tratamientos electroquímicos de blanqueo en la degradación del material. Este efecto se evalúa examinando el cambio en propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción (tanto del tejido como de los hilos) y en propiedades químicas relacionadas tales como el grado de polimerización de la celulosa extraída de la fibra.

Finalmente se han realizado medidas de la variación del contenido en materia orgánica (COT) en el baño electrolítico durante el proceso electrolítico de blanqueo, como una primera aproximación para valorar el impacto medioambiental de los efluentes generados.

2 Electro-oxidación indirecta con cloro activo

El cloro (Cl_2) y sus especies derivadas, como el ácido hipocloroso ($HClO$) o el ion hipoclorito (ClO^-), son oxidantes químicos tradicionalmente empleados tanto en los tratamientos de blanqueo de tejidos de algodón^{1,2} como en los tratamientos de aguas residuales³⁻⁵ y desinfección de aguas potables.^{5,6}

Como se ha explicado en el capítulo 2 se dispone de un amplio conocimiento obtenido de la industria cloro-sosa y del tratamiento de desinfección de aguas donde se produce cloro activo a partir de la electro-oxidación de ion cloruro.

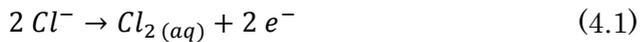
Al igual que sucede en el campo de la desinfección de aguas potables o del tratamiento de aguas residuales, la tecnología electroquímica nos ofrece una alternativa al tratamiento de blanqueo convencional de algodón mediante la electro-oxidación indirecta, consistente en la generación de especies de cloro activo por oxidación del ión cloruro con los ánodos adecuados. Dicha técnica se denomina también electrocloración. Las ventajas de la electrocloración frente a otras tecnologías de tratamiento son:⁷

- Se evita el transporte, almacenaje y manipulación de productos peligrosos como el cloro, que comporta riesgos cuya prevención requiere normas exigentes de seguridad industrial.
- La generación en planta permite ajustar fácilmente la producción a la demanda.
- Rápida destrucción de la materia orgánica
- Costes más bajos que los tratamientos convencionales químicos. Al hacer innecesario el almacenaje de soluciones madre relativamente inestables de oxidante (ej: hipoclorito), se evita realizar análisis rutinarios periódicos del contenido en cloro activo y la necesidad de reajustar la dosificación.

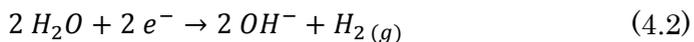
Sin embargo, la electrocloración no está exenta de algunos de los inconvenientes de la cloración química⁷:

- Formación de derivados organoclorados tóxicamente indeseables, como cloroformo (Límite en aguas potables de 0.01 mg/L).⁸
- La electrogeneración de subproductos de especies cloradas, como clorito, clorato y perclorato, cuya presencia en aguas potables está fuertemente limitada (Siendo los límites en España de 0.07 mg/L para clorito y clorato⁸, y de 15 µg/L para el perclorato⁹ en Estados Unidos para el agua potable).

En un electrolito acuoso que contiene iones cloruro, la electrolisis implica la oxidación directa del ion cloruro en el ánodo para la producción de cloro soluble como se muestra en la reacción 4.1:

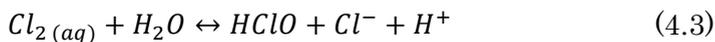


Al contrario, en el cátodo se produce la reacción 4.2 de reducción del agua, por la que obtiene el ion hidróxido e hidrógeno.



En el caso de que la concentración de cloro disuelto exceda su solubilidad, la supersaturación conduce a la formación de burbujas de cloro gas.⁷

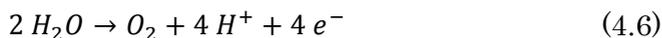
El cloro electrogenerado difunde desde el ánodo hasta la disolución, donde se hidroliza o puede formar complejos con el ion cloruro según las reacciones:



Todas las anteriores especies forman parte del cloro libre, tal como se indicó en el capítulo 1.¹⁰

La concentración de cloro libre dependerá de las características del electrodo, la corriente o voltaje aplicados (que determina la velocidad de generación de gas cloro), la temperatura, la presión y la división o no de la célula electroquímica. La concentración relativa de las diferentes especies cloradas depende, tal y como se vio en el capítulo 1, de la velocidad de hidrólisis de $Cl_2(ac.)$, de la temperatura y sobre todo del pH. En la figura 1.12 (capítulo 1) se observa que con pHs inferiores a 3 la especie dominante es el Cl_2 , en el rango entre 3 y 8 de pHs la especie dominante es el $HClO$ y para pHs superiores a 8 la especie dominante es el ClO^- .¹¹

Además de la reacción paralela de oxidación anódica del agua (ec. 4.6), se ha descrito en la literatura una serie de reacciones anódicas competitivas de formación de especies cloradas distintas al cloro activo, así como de reacciones consecutivas (tanto químicas como electroquímicas) de transformación de cloro activo (principalmente en forma de ácido hipocloroso o hipoclorito) en otros oxoaniones clorados.

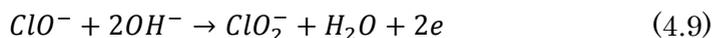
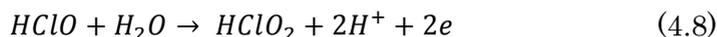
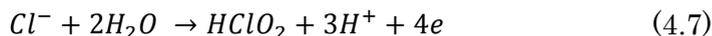


Todo este conjunto adicional de reacciones paralelas debe ser considerado. Por una parte, y salvo en el caso de la generación de ClO_2 , implica la formación de especies cloradas sin acción blanqueante y va en detrimento de la eficiencia en corriente de cloro activo. Por otra parte, la formación de estos subproductos tiene incidencia en la toxicidad de las aguas electrolizadas. La extensión y significancia de estas reacciones no deseadas depende fuertemente de la concentración inicial de cloruro, el pH y la densidad de corriente (potencial anódico) aplicada, así como del tipo de ánodo.¹²⁻¹⁷

A continuación, se expone brevemente las reacciones paralelas, tanto electroquímicas como químicas, más significativas, si bien el alcance real de algunas de ellas aún es objeto de cierta especulación.

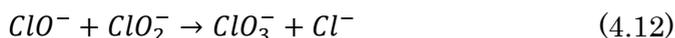
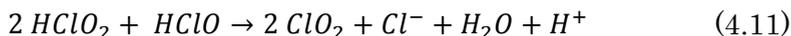
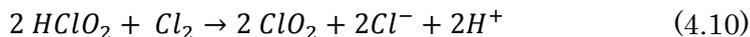
Formación de clorito

Se ha propuesto su formación por reacción anódica directa de Cl^- ^{14,18} o de cloro activo, tanto en medio ácido^{13,16,18} como alcalino,^{14,16} limitando en este último caso la concentración disponible de hipoclorito:



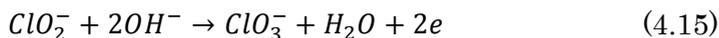
También se ha propuesto la aparición de clorito por reacción de hipoclorito con un agente oxidante fuerte, tal como el ozono, generado anódicamente bajo condiciones adecuadas en ánodos que favorezcan la producción de especies oxigenadas reactivas (BDD, PbO_2 ó Pt).¹⁶

Tanto el ion clorito como su ácido conjugado pueden reaccionar químicamente con diversas formas de cloro activo para formar dióxido de cloro (en medios ácidos)^{18,19} o clorato (en medio ligeramente ácido a alcalino):¹³



La transformación del clorito es más rápida a pH más ácidos. A pH alcalino el clorito es químicamente más estable; cabe recordar que la ec. 4.12 es una de las etapas del mecanismo de degradación de hipoclorito (sección 3.1.1 Química del hipoclorito sódico en disolución acuosa. cap. 1), que se ralentiza a pH superiores a 8.

La conversión de clorito o ácido cloroso con generación de ClO_2 (en medio fuertemente ácido) o clorato (en medio alcalino) también puede darse por reacción anódica de acuerdo con:^{13,14}

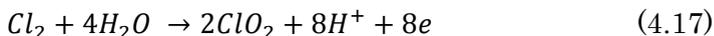
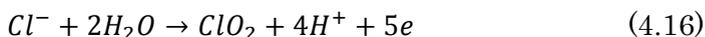


Como consecuencia del elevado número de posibles reacciones químicas y electroquímicas en las que puede intervenir, el clorito es una especie intermedia que no se obtiene en concentraciones significativas durante la electrólisis. Más aún, su detección en el transcurso de la electrólisis de aguas que contienen cloruros está afectada por cierta incertidumbre dado que, salvo a pH elevados en

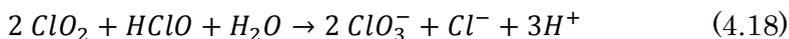
los que puede permanecer estable por varias horas, se trata de una especie de vida corta cuya determinación analítica está sujeta a limitaciones.

Formación de dióxido de cloro

Aunque el dióxido de cloro se podría obtener por electrólisis directa de los iones cloruro (ec. 4.16),¹⁸ se cree probable que el ClO_2 se forme mediante una secuencia de etapas electroquímicas en las que en primer lugar se genera cloro activo y posteriormente dicho cloro activo se oxida directamente para formar ClO_2 o bien lo hace a través de $Cl(III)$ –clorito ó ácido cloroso– como intermediario.¹⁸ Paralelamente se puede obtener dióxido de cloro por reacción química entre las especies oxigenadas de $Cl(III)$ y el cloro activo,^{18,19} de acuerdo con las ecs. 4.10 y 4.11 del apartado anterior. Para la ruta puramente electroquímica las ecuaciones químicas relevantes son la 4.17 y las ecuaciones 4.8, 4.9, 4.13 y 4.14.

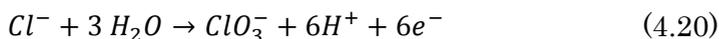


El dióxido de cloro es químicamente estable en medio fuertemente ácido, pero a pH más moderados se transforma en clorato por reacción con cloro activo (ec. 4.18)¹⁹ o desproporciona rápidamente a pH alcalino (ec. 4.19).¹⁸ La eliminación se produce en una escala de tiempo de minutos:¹⁹

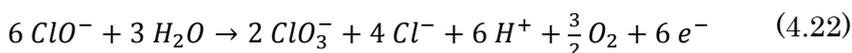
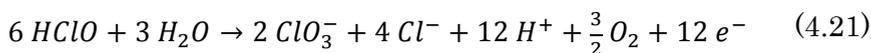


Formación de clorato

En el proceso de electrólisis puede detectarse la presencia de iones clorato. Su formación se puede producir directamente por oxidación del ion cloruro en el ánodo:



Sin embargo, la principal ruta de producción electroquímica de clorato transcurre por oxidación de cloro activo en medio moderadamente ácido o alcalino. Es mayoritaria la opinión de que esta transformación ocurre a través de las reacciones 4.21 ó 4.22, produciendo oxígeno:^{16,19}



Aunque también hay autores que han propuesto un mecanismo de etapas consecutivas, a través de clorito como intermediario, como suma de las ecs. 4.9 y 4.15.¹³

Paralelamente, las bien conocidas reacciones de descomposición de hipoclorito (reacción de Foerster) son una vía adicional de formación química de clorato en el medio electrolítico:^{19,20}

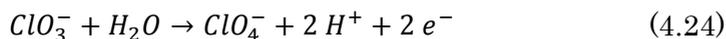


Tal y como se expuso en el capítulo 1, la velocidad de las reacciones de tipo Foerster se incrementa en el intervalo de pH en el que conviven el hipoclorito y el ácido hipocloroso. A pH superiores a 8, la

velocidad de descomposición se hace muy lenta y el hipoclorito es estable frente a la descomposición por días o semanas. De hecho, se ha mostrado que por debajo de 10°C y a un pH superior a 8, la formación de clorato por descomposición química de hipoclorito es despreciable en comparación con el efecto de la reacción 4.22, pero con una temperatura de entre 40–80°C la descomposición es predominante. La importancia relativa de ambas reacciones para la formación de ión clorato depende de la relación entre el volumen de la solución y el área del ánodo.²¹ Otros autores¹⁶ han confirmado que la formación no electroquímica de clorato a partir de hipoclorito es despreciable durante la electrólisis de disoluciones diluidas de cloruros en electrodos de *Ti/Pt* y han estimado que, en estas condiciones, el clorato procede mayoritariamente de la oxidación anódica del cloro activo generado, mientras que sólo un pequeño porcentaje proviene de la oxidación directa de cloruro.

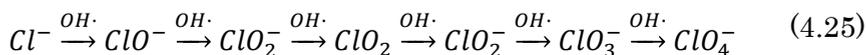
Formación de perclorato

A escala técnica el ion perclorato se puede producir fácilmente a partir de la oxidación electroquímica de disoluciones concentradas de clorato:¹⁹

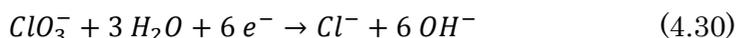
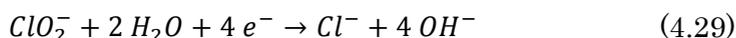
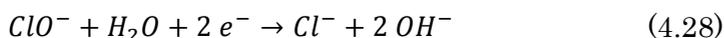
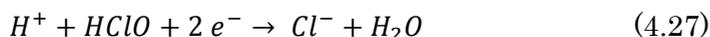
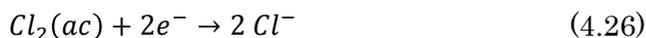


También se ha descrito la formación de este ion por electrólisis de aguas que contienen cloruros, hipoclorito o clorito.^{12,16,22,23} Se ha comprobado además que aquellos ánodos con capacidad de generación de radicales OH^* son más activos en la formación de perclorato. Por esta razón, se ha sugerido que la generación de

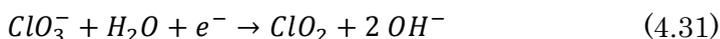
perclorato en disoluciones de cloruro tiene lugar de forma secuencial con la participación de dichos radicales:^{12,19}



En el caso de electrólisis realizadas en celdas sin dividir, tanto el cloro activo como algunas especies cloradas derivadas pueden ser reducidas en el cátodo para regenerar el cloruro del baño:



También es sabido que el ion clorato puede electro-reducirse para formar dióxido de cloro (ec. 4.31). Sin embargo, la importancia de este proceso es mínima, debido a su baja constante de velocidad.¹⁸



Por último, y sólo en el caso de celdas no divididas en las que sea posible la mezcla de los productos anódicos y catódicos de electrólisis, puede tener importancia la reducción química de hipoclorito con el hidrógeno electrogenerado en el cátodo:



La mayoría de las reacciones descritas hasta aquí, sean electroquímicas (4.8, 4.9, 4.17, 4.21, 4.22, 4.26, 4.27 y 4.28) o químicas (4.10, 4.11, 4.12, 4.18, 4.23 y 4.32), contribuyen a limitar la

producción de cloro activo. Adicionalmente, la concentración de hipoclorito electrogenerado puede ser limitada por su descomposición con producción de oxígeno:



Si bien esta reacción es muy lenta y apenas influye en la degradación del hipoclorito, si no es en presencia de iones metálicos catalizadores o luz UV.²⁴

En resumen, las pérdidas de cloro activo observadas durante la electrólisis de cloruro van a depender en último término de la actividad electrocatalítica del ánodo, de la concentración de cloruro, del caudal, de la temperatura, de la densidad de corriente (j)/potencial anódico y de la configuración de la celda.²⁵

Estos mismos factores influirán también en la formación de sub-productos clorados como clorito, clorato y perclorato. En estudios con celdas divididas, Czarnetzki y Janssen¹³ no detectaron presencia de clorito o perclorato en ánodos de rutenio. A pH 8 se observó que la formación de clorato se favorece al emplear altas densidades de corriente y bajas concentraciones de cloruro.¹³ Por el contrario, Jung y col.¹⁶ describieron la formación de clorato y perclorato en ánodos de *Ti/Pt* durante la electrólisis de disoluciones muy diluidas de cloruro. Se ha observado que con ánodos del tipo BDD se producen percloratos^{15,22,23}, mientras que con ánodos del tipo DSA la presencia de percloratos es nula.¹⁴ En electrólisis efectuadas en períodos de 3 h con electrodos *Ti/RuO₂ · 2 SnO₂*, se ha observado que, trabajando a

concentraciones bajas de cloruro y una densidad de corriente de $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, se obtiene una concentración de clorato de 8mM y una concentración muy baja de perclorato. El contenido en ambas especies disminuye al aumentar la temperatura y disminuir la densidad de corriente.¹⁴ Sin embargo, el contenido en estos iones fue superior cuando se empleó ánodos de *Ti/Pt*.

De forma general cabe concluir que los ánodos no activos, es decir, aquéllos que son capaces de generar radicales OH^* adsorbidos, tienden a favorecer la producción de cloratos y sobre todo de percloratos. Por otra parte, también se deduce de la bibliografía disponible que la formación de estas especies se ve favorecida cuando se aplican altas densidades de corriente a disoluciones diluidas de cloruro.

3 Experimental

3.1 Material y reactivos

Los reactivos utilizados han sido:

- Cloruro sódico (*NaCl*, Merck, 99,5%)
- Agua destilada obtenida a partir de un sistema de ósmosis inversa de la marca Sociedad Española de Tratamiento de Agua (mod. OSMO BL6).
- Solución 0.1 mol/L (1.0 N) de nitrato de plata (*AgNO₃*, Sigma Aldrich).
- Hidróxido de sodio (*NaOH*, Merck, >99.0%)

- Carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Merck, 99,9%)
- Fosfato monoácido y diácido de potasio (K_2HPO_4 y KH_2PO_4)
- Ácido clorhídrico (HCl ,)
- Humectante Leophen RA (BASF)
- Solución alcalina 1.0M en H_2O de cobre (II)-etilendiamina ($Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2(OH)_2$, Sigma Aldrich).

El tejido utilizado para la realización de todos los ensayos ha sido:

- Tejido de calada de algodón 100% que presenta un gramaje de 210 gr/m² y un ligado Jacquard-Raso. El grado de blanco CIE del tejido es 16±2.

3.2 Caracterización de electrodos.

La morfología y la composición elemental de la superficie de los ánodos empleados en la producción electroquímica de cloro activo (electrodos DSA[®] $Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$ y Ti/Pt comerciales) se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS). Las muestras se lavaron previamente con agua destilada y posteriormente se secaron.

La respuesta electroquímica de los ánodos se evaluó en celdas convencionales de tres electrodos, mediante la aplicación de voltametría cíclica. En estos experimentos se utilizó un hilo de Pt enrollado en espiral como contraelectrodo. El electrodo de trabajo fue una malla de electrodo DSA o Ti/Pt con un área geométrica aparente

de 1 cm^2 . Los potenciales de electrodos se midieron respecto a un electrodo de referencia $Ag/AgCl$ (KCl 3M), El electrolito soporte fue una disolución de $NaCl$ 0.34M (20 g/L), en la que el oxígeno disuelto fue desalojado mediante burbujeo de N_2 . La voltametría cíclica se realizó con una velocidad de barrido de 20 mV/s, mientras se hacía pasar una corriente de N_2 sobre la superficie del electrolito para asegurar una atmósfera inerte en el interior de la célula. Todos los voltagramas se registraron a temperatura ambiente.

3.3 Electrólisis en celda filtro prensa

3.3.1 Producción electrolítica de cloro activo en ausencia de tejido

El estudio de la producción electroquímica de cloro activo mediante electrólisis galvanostática se realizó utilizando las mismas celdas filtro-prensa empleadas en los experimentos de blanqueo electroquímico “ex situ” (sección 1.1.1.1, Capítulo 3), con montajes experimentales del proceso idénticos a los descritos en la Figura 3.5, Cap. 3, para una celda no dividida y en la Figura 3.6, Cap. 3, para una celda con división de compartimentos.

Para la celda no dividida se empleó una solución de $NaCl$ 0.34M (20 g/L) en agua destilada para un volumen total de electrolito de 1L. En la celda dividida la separación de compartimentos se realizó mediante una membrana catiónica del tipo IONAC®, mod. MC-3470 o una membrana aniónica del tipo IONAC®, mod. MC-3475, ambas fabricadas por Lanxess-Sybron Chemicals Inc. En la celda dividida se

empleó como anolito 1 L de disolución $NaCl$ 0.34M ó $NaCl$ 0.34M + Na_2CO_3 0.1M en agua destilada. En el depósito del catolito se introdujo 1 L de $NaCl$ 0.34M cuando la división se hizo con membrana catiónica y 1 L de $NaOH$ 0.1 M cuando se utilizó membrana aniónica. En todos los casos, el electrolito se recirculó con un caudal de 50 L/h mediante una bomba centrífuga Sanso, mod. PMD 211.

Como ánodo se han empleado los electrodos DSA®, con un área geométrica de 100 cm^2 y un área efectiva de $1.8 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$. Como cátodo se empleó una malla de acero inoxidable de área geométrica de 100 cm^2 y área efectiva $3.2 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$.

Desde el comienzo de cada experimento de electrolisis la temperatura se ha mantenido constante a 25°C , haciendo uso de un circuito de intercambio de calor controlado por un criotermostato de recirculación JP Selecta, mod. Frigiterm 10 (Capítulo 3, sección 1.2). La corriente que se ha aplicado ha estado en el rango entre 0.5 y 2.5 A. La duración de las electrolisis osciló entre 60 y 720 min.

Se analizó la variación de la concentración de cloro activo mediante el empleo de kits comerciales (Merck Spectroquant®) realizando extracciones de $50\text{ }\mu\text{L}$ de muestra a diferentes tiempos de electrolisis: 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360 y 720 minutos, con diluciones variables entre 1/100 y 1/1000 (Capítulo 3, sección 4.2). La medida de la concentración de cloruro se realizó por medio de una valoración conductimétrica (Capítulo 3, sección 4.3) de muestras extraídas del

baño electrolítico a intervalos de tiempo predeterminados durante el proceso electrolítico.

El cambio de pH producido en el medio electrolítico se monitorizó de forma continua mediante un electrodo de pH Crison mod. 52 00 conectado a un dispositivo datalogger Pico Technology Ltd., mod. ADC-20 (Capítulo 3, sección 1.2).

3.3.2 Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de cloro activo.

En todos los experimentos de blanqueo mediante electrocloración realizados en este capítulo se han utilizado muestras de tejido de algodón crudo con dimensiones de 10x10 cm aproximadamente y un peso inicial de alrededor de 2.5 g. Antes de iniciar el tratamiento electroquímico, cada muestra se lavó abundantemente con porciones sucesivas de agua destilada (al menos 5 enjuagues) hasta alcanzar un pH constante en el agua de lavado. A continuación, las muestras se introdujeron en la estufa durante 12 horas a una temperatura de 30° C y una vez secas se enfriaron a temperatura ambiente en un desecador, para posteriormente realizar los ensayos de blanqueo. Para los tejidos descrudados se siguió el mismo proceso de pretratamiento, pero se partió de una muestra descrudada, preparada según la sección 2.1 del capítulo 3.

Para iniciar los ensayos de blanqueo electrolítico se fijó el tejido seco y enfriado bien en la célula (tratamiento 'in situ' y conforme a las

posiciones relativas descritas más adelante), bien en el tanque auxiliar (tratamiento 'ex situ'). Después se mantuvo un periodo de cinco minutos a circuito abierto para conseguir una buena impregnación del mismo y finalmente se procedió al inicio del tratamiento electroquímico. En los experimentos de blanqueo por lotes las muestras de tejido se pre-impregnaron con electrolito en un vaso de precipitados antes de introducirlas en el tanque auxiliar.

Los ensayos de blanqueo electroquímico indirecto mediante cloro activo se han realizado con dos relaciones de baño diferentes (masa en g de tejido/volumen de baño en mL): 1/400 y 1/100. En ambos casos se ha utilizado un volumen de 1 L de electrolito y se ha modificado el peso del tejido a blanquear: 1 muestra 10x10 cm en el primer caso (2.5 g) y 4 muestras 10x10 cm en el segundo (10 g).

Tal como se indicó en la sección 1.1.1 del capítulo 3, los estudios de blanqueo electroquímico de este capítulo se llevaron a cabo utilizando reactores electroquímicos de tipo filtro-prensa de tipo dividido o no dividido, cuya configuración modular concreta depende de la ubicación del tejido en el sistema de proceso electrolítico. Dichas ubicaciones corresponden a: i) los denominados tratamientos 'in situ' en los que el tejido está en contacto con el ánodo o en una zona muy próxima a éste y el flujo de electrolito atraviesa perpendicularmente tanto los electrodos como el tejido y ii) los tratamientos 'ex situ' en los que el tejido está en un depósito auxiliar y alejado de la célula filtro-prensa. En la figura 4.1 se esquematiza las combinaciones de configuración ensayadas en los estudios de blanqueo.

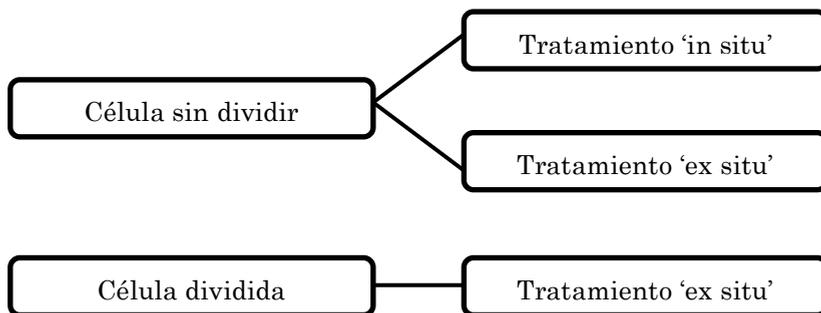


Figura 4.1. Esquema de los tipos de tratamiento empleado

Dentro de los tratamientos “in situ” se han estudiado dos posibles posiciones relativas del tejido con respecto al electrodo, que se describen con detalle en la sección 1.1.1.2 del capítulo 3: intercalado entre ánodo y cátodo o bien en contacto con el ánodo pero situándolo fuera del espacio interelectródico.

Como ánodo se han empleado los electrodos de *Ti – Pt* y los electrodos DSA®, ambos con un área geométrica de 100 cm² y una área efectiva de $2.3 \cdot 10^{-3}$ m² para los primeros y de $1.8 \cdot 10^{-3}$ m² para los segundos. Como cátodo se empleó una malla de acero inoxidable de área geométrica de 100 cm² y área efectiva $3.2 \cdot 10^{-3}$ m²

El electrolito empleado fue *NaCl* de composición en el rango 1-8 % w/w (1 L), aunque la mayoría de experimentos se realizaron con una concentración ~2 % (0.34 M). En las electrolisis con celda no dividida realizadas a pH fuertemente alcalino se añadió *NaOH* hasta pH 11.5, mientras que en las realizadas a pH neutro el electrolito se tamponó con *K₂HPO₄* 0.15 M + *KH₂PO₄* 0.10 M (pH 7). Para contrarrestar el

carácter hidrófobo de la capa superficial de las fibras, en algunos experimentos se añadió humectante Leophen RA en concentración 200 µg/L al baño electrolítico.

En la celda dividida la separación de compartimentos se realizó mediante una membrana catiónica del tipo IONAC®, mod. MC-3470 o una membrana aniónica del tipo IONAC®, mod. MC-3475 (Lanxess-Sybron Chemicals Inc). En la celda dividida con membrana catiónica se empleó como anolito 1 L de disolución *NaCl* 0.34M (experimentos a pH 9) ó *NaCl* 0.34M + tampón fosfato (experimentos a pH neutro). En este último caso fue necesaria la dosificación ocasional de *NaOH* 1.0 M, con ayuda de una unidad de control de pH y una bomba dosificadora (Capítulo 3, sección 1.2). En el depósito del catolito se introdujo 1 L de *NaCl* 0.34M. Cuando la división se hizo con membrana aniónica se usó 1 L *NaCl* 0.34M como anolito y 1 L de *NaOH* 0.1 M como catolito.

Se han empleado varios caudales de recirculación del electrolito, entre el rango 25 y 100 l/h, usándose principalmente el caudal de 50 l/h. La temperatura de electrólisis se ha mantenido constante a 25, 45 ó 65°C, desde el inicio de cada ensayo de blanqueo electroquímico. La corriente que se ha aplicado ha estado en el rango de entre 0.25, 0.5 y 1.0 A, usándose sobre todo estas dos últimas. La duración de los tratamientos ha variado entre 15 y 720 minutos.

Una vez finalizado el tratamiento de blanqueo, cada tejido se lavó con abundante agua (1L) y con un mínimo de 10 enjuagues, para

posteriormente introducir las muestras en la estufa durante 12 horas a una temperatura de 30° C. Una vez secas se dejaron enfriar en un desecador, para posteriormente realizar los ensayos de medida de grado de blanco, tracción y caracterización superficial con otras técnicas fisicoquímicas o espectroscópicas.

4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los electrodos

4.1.1 Caracterización microscópica y espectroscópica

Las figuras 4.2 y 4.3 presentan micrografías SEM de los electrodos de *Ti/Pt* y DSA® a diferentes magnificaciones (x100 y x1000). Los electrodos *Ti/Pt* poseen una superficie rugosa con una morfología muy compacta donde se observan gran cantidad de protuberancias. Es una superficie en la que no se observan grietas y con poco poro, en la que destaca la presencia de algunas partículas del óxido aisladas en algunos valles. En el caso de los ánodos DSA®, la superficie no es tan compacta, ni presenta gran número de protuberancias, estando la mayoría de las mismas aisladas. A 1000 aumentos se confirma que la superficie presenta el típico agrietamiento de los electrodos preparados por descomposición térmica, comúnmente denominado fango agrietado o “cracked mud”.

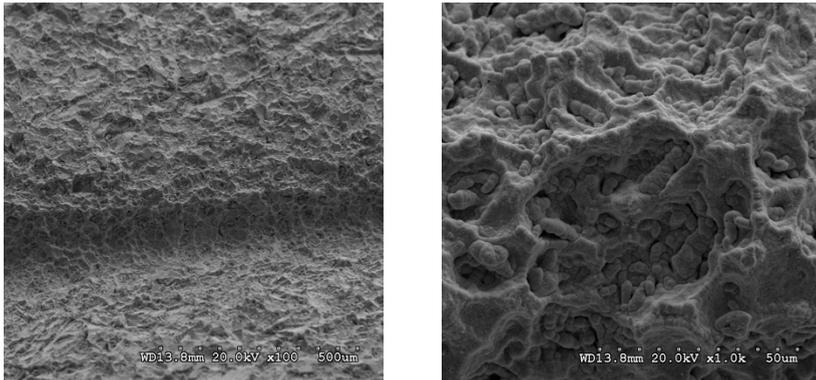


Figura 4.2 Imágenes SEM de un electrodo Ti/Pt. Imagen izquierda x100, imagen derecha x1000

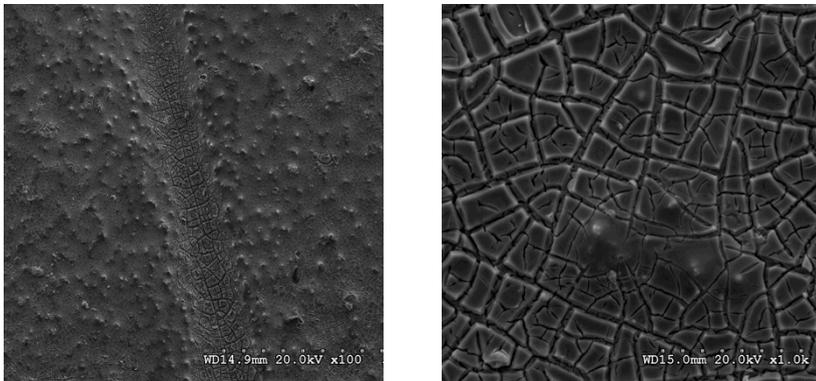


Figura 4.3. Imágenes SEM de un electrodo Ti/ TiO₂-RuO₂-IrO₂. Imagen izquierda x100, imagen derecha x1000

En la Figura 4.4 se muestra un espectro EDS correspondiente a un electrodo DSA[®]. En el espectro aparecen los picos correspondientes a los elementos constituyentes de la capa de óxidos que han sido depositados sobre la base de *Ti*. Como se puede observar en la figura, junto con el *Ti*, hay una importante presencia de *Ru* e *Ir*. Estos resultados sugieren que la capa activa de este tipo de ánodos comerciales está

formada por una mezcla de óxidos de *Ru*, *Ir* y *Ti*, si bien de la mera inspección del espectro no se puede determinar si la señal de *Ti* corresponde exclusivamente a su óxido o también proviene del propio sustrato.

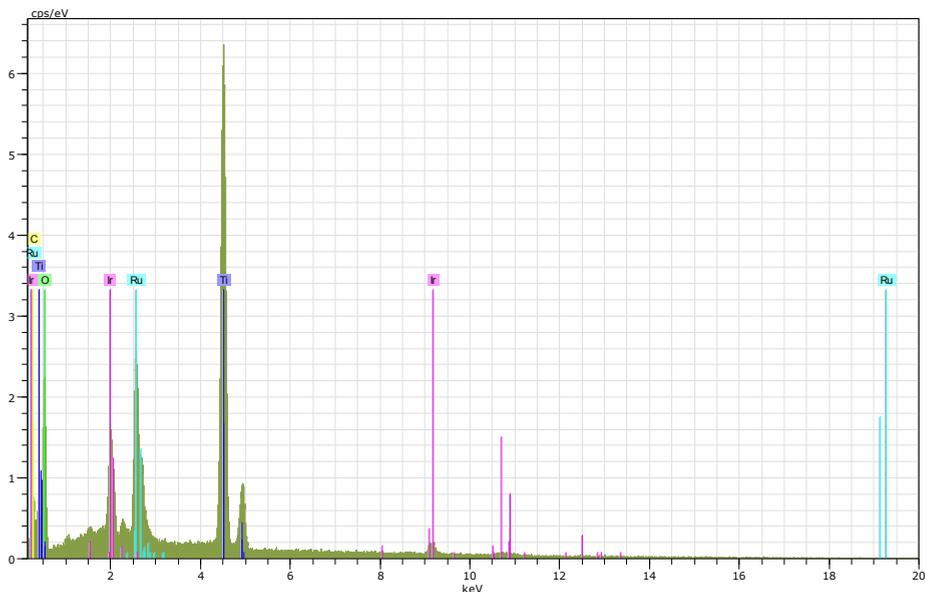


Figura 4. 4. Espectro EDS de un electrodo DSA® comercial empleado en esta tesis

Se han analizado diferentes puntos de la superficie del electrodo y se ha obtenido la siguiente tabla con los porcentajes atómicos de las diferentes especies detectadas por medio del ensayo EDS. El cociente entre la suma de los porcentajes atómicos de los óxidos y el porcentaje atómico del oxígeno es igual a 0.48, lo que indica una estequiometría MO_2 para la capa de óxidos y confirma que no se detecta *Ti* metálico procedente del sustrato. Así pues, se puede afirmar que estos ánodos poseen un recubrimiento activo

suficientemente grueso (del orden 10 μm , que es la profundidad máxima de la que emerge la señal de rayos X de los metales analizados) y uniforme, cuya composición aproximada es $Ti/TiO_2(81.6\%)-RuO_2(13.9\%)-IrO_2(4.5\%)$

Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de los diferentes elementos observados tras el análisis de EDS

Elemento	[at.%]
Oxígeno (<i>O</i>)	53.56
Titanio (<i>Ti</i>)	20.84
Rutenio (<i>Ru</i>)	3.55
Iridio (<i>Ir</i>)	1.14
Carbono (<i>C</i>)	20.91
Total	100.00

4.1.2 Caracterización electroquímica

La respuesta electroquímica de ambos tipos de ánodo ha sido analizada por medio de voltamperometría cíclica. En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los voltagramas obtenidos en $NaCl$ 0.34 M para el electrodo de $Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$ y Ti/Pt respectivamente.

El electrodo $Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$ presenta el comportamiento voltamétrico típico de este tipo de óxidos metálicos activos, con una región ancha de carácter capacitivo y sin ninguna característica distintiva particular, en la que se superpone un débil pico reversible centrado alrededor de 0.50 V. Este proceso está relacionado con las transiciones $Ir(III) / Ir(IV)$ y $Ru(III) / Ru(IV)$ del óxido ternario, lo que significa que la electroquímica superficial del electrodo se rige

por los componentes activos de IrO_2 y RuO_2 .²⁶ El acusado incremento de corriente observado a potenciales superiores a 0.7 V corresponde al proceso farádico de desprendimiento de cloro o reacción de evolución de cloro (CIER), ec. 4.1.

El voltagrama correspondiente al electrodo Ti/Pt (Fig. 4.6) exhibe algunas características típicas de los electrodos de Pt platinizados: la región de adsorción-desorción de hidrógeno en el intervalo -0.75 a -0.5 V y el proceso de adsorción de oxígeno que se extiende de aproximadamente 0.0 a 1.0 V, y su correspondiente desorción que tiene lugar durante el barrido inverso, incluyendo el pico cercano a -0.25 V. La formación de cloro comienza en estos electrodos a potenciales superiores a 1.1 V.

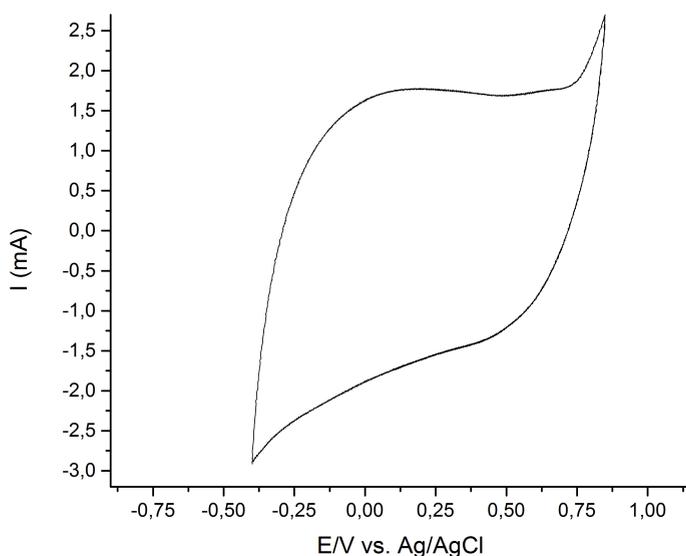


Figura 4.5. Voltagrama del electrodo de $Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$ en $NaCl$ 0.34 M; $v=20$ mVs^{-1} .

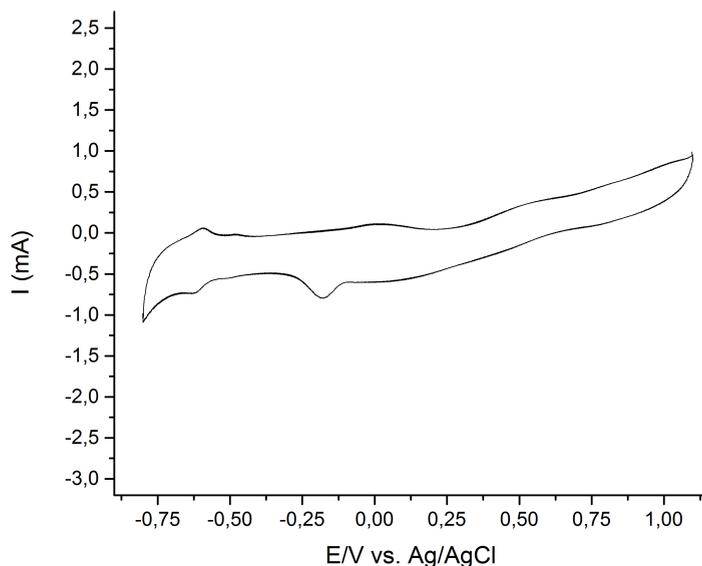


Figura 4.6. Voltamograma del electrodo de Ti/Pt en $NaCl$ 0.34 M; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Comparando ambos voltagramas se puede ver que es necesario un mayor potencial del orden de 300 mV para generar cloro en el electrodo de Ti/Pt que en el $Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$. Esto podría repercutir en un menor consumo eléctrico en electrólisis realizadas con ánodos DSA®.

4.2 Producción electrolítica de cloro activo

A fin de lograr una mejor comprensión de la capacidad de blanqueo del proceso basado en la generación electroquímica de cloro activo, resulta conveniente analizar previamente cuál es la productividad de dicho agente blanqueador en la celdas tipo filtro-prensa utilizadas en el presente trabajo.

En la figura 4.7a se observa la evolución de la concentración de cloro libre durante el transcurso de electrólisis de 1 L de $NaCl$ 0.34M realizadas en celdas filtro-prensa no divididas, con un ánodo tipo DSA® y a diferentes corrientes aplicadas. El centrarnos en este tipo de electrodos es como consecuencia de que los electrodos con RuO_2 o IrO_2 tienen un mejor comportamiento en la producción de cloro activo que los electrodos de Pt o Ti/Pt .^{17,27} En la figura 4.7a se han superpuesto (líneas discontinuas) los incrementos en la concentración de cloro activo esperados según la aplicación de la ley de Faraday para un proceso con un 100 % de eficiencia en corriente:

$$[Cloro\ libre] = \frac{ItM(Cl_2)}{nFV} \quad (4.34)$$

Donde la concentración de cloro libre se expresa en sus unidades habituales ($mg\ Cl_2/L$), I es la corriente de electrólisis (mA), t el tiempo de electrólisis (s), $M(Cl_2)$ es la masa molar de cloro (g/mol), V es el volumen de electrolito (L), F es la constante de Faraday y n es el número de electrones transferidos en la reacción anódica de formación de Cl_2 , que es igual a 2.

Independientemente de la corriente empleada, la concentración de cloro libre aumenta con el tiempo de electrólisis siguiendo la misma tendencia. La velocidad de producción o productividad específica ($mg/L\cdot s$) de cloro activo es alta en los instantes iniciales de la electrólisis y disminuye conforme avanza el proceso. No obstante, desde el comienzo del proceso electrolítico, y para todas las corrientes estudiadas, la velocidad de generación de cloro activo es siempre

inferior a la predicha por la ley de Faraday. Este hecho se comprueba con detalle en la Fig. 4.7 b. A tiempos largos, la velocidad neta de formación de cloro libre se aproxima a cero y la concentración alcanza un valor estacionario.

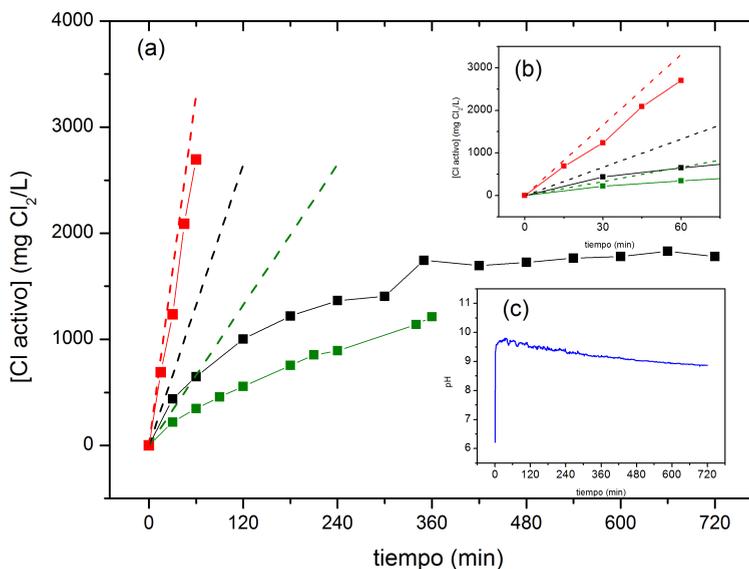
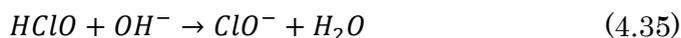


Figura 4.7. (a) Producción electrolítica de cloro libre en $NaCl$ 0.34 M (1L), en célula no dividida, corrientes de 0.5 A (puntos verdes), 1.0 A (puntos negros) y 2.5 A (puntos rojos). Líneas discontinuas cloro activo teórico según la ley de Faraday; (b) Detalle de la figura a) en los primeros 60 min de electrólisis; (c) Evolución del pH en célula no dividida, volumen 1L, corriente de 1.0 A (línea azul).

Estudios previos han mostrado una evolución semejante de la concentración de cloro activo en el transcurso de la electrólisis de disoluciones diluidas de $NaCl$,^{14,28} llegándose a observar incluso la aparición de un máximo y un posterior descenso de cloro activo.^{14,16} El perfil de las curvas $[Cl\ libre]$ vs. t depende de la corriente impuesta, la concentración de cloruro, la temperatura y la naturaleza del ánodo.¹⁴

La electrólisis provoca un brusco aumento del pH del electrolito en los instantes iniciales, desde su valor inicial (~5.5) hasta un valor comprendido entre 9 y 9.5 (Figura 4.7c). Este cambio de pH ha sido descrito por otros autores al estudiar la electrólisis de disoluciones diluidas de *NaCl* en celdas no divididas usando una gran variedad de ánodos, tales como *Ti/Pt*,^{14,29} *Ti/Pt - Ir*²⁹ y diferentes óxidos binarios o ternarios de metales de transición soportados sobre Ti.^{14,28,29} La evolución del pH se debe a la mezcla y neutralización de los protones y el ácido hipocloroso formados en la capa de reacción anódica (ec. 4.3) por parte de los iones hidroxilo formados por reducción del agua en el cátodo (ec. 4.2):



De acuerdo con el diagrama de distribución de especies cloradas de la Fig. 1.12 (Cap 1), en el intervalo de pH 9–9.5 el ion hipoclorito es la especie de cloro activo predominante.

El estado estacionario alcanzado en la figura 4.7 se puede atribuir al establecimiento de un balance entre la producción de cloro activo y las reacciones, sean químicas o electroquímicas, que implican su consumo (más concretamente el de la especie clorada predominante, ClO^-). Las reacciones de pérdida de hipoclorito más probables en medio alcalino (sección 2) se resumen en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Posibles reacciones de consumo de cloro activo durante la electrolisis de NaCl en medio alcalino.

Reacciones	
Anódicas	
$ClO^- + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + H_2O + 2e$	(4.9)
$ClO_2^- + 2OH^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O + 2e$	(4.15)
$6 ClO^- + 3 H_2O \rightarrow 2 ClO_3^- + 4 Cl^- + 6 H^+ + \frac{3}{2} O_2 + 6 e^-$	(4.22)
Catódicas	
$ClO^- + H_2O + 2 e^- \rightarrow Cl^- + 2 OH^-$	(4.28)
Químicas	
$ClO^- + ClO_2^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$	(4.12)
$2 HClO + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2 Cl^- + 2 H^+$	(4.23)
$2 ClO^- \rightarrow 2 Cl^- + O_2$	(4.33)
$ClO^- + H_2 \rightarrow Cl^- + H_2O$	(4.32)

La transformación anódica de clorato en perclorato se ha omitido de la lista de reacciones de la tabla 4.2, puesto que la formación de esta especie sólo contribuye de forma significativa a la pérdida de hipoclorito en aquellos ánodos capaces de generar gran cantidad radicales $OH^* \cdot$ adsorbidos (BDD, *Ti/Pt*, etc) y cuando se opera a altas densidades de corriente (alto potencial anódico).¹⁹ Así, por ejemplo, Neodo y col.¹⁴ observaron trazas de perclorato durante la electrolisis de *NaCl* 0.07 M en electrodos de *Ti/RuO₂ · 2SnO₂* a densidades de corriente comprendidas entre 25-75 $mA \cdot cm^{-2}$ (1.2-1.6 V vs. SCE). Sólo a corrientes más elevadas 150 $mA \cdot cm^{-2}$ (2.0-2.2 V vs SCE) lograron detectar concentraciones apreciables (~1 mM). En experimentos similares realizados con ánodos de *Ti/Pt* la cantidad de perclorato generada fue de hasta 6 veces mayor que con los ánodos

tipo DSA, en consonancia con los mayores potenciales anódicos alcanzados (hasta 2.5 V vs. SCE). Estos datos confirman los resultados previos de Jung y col,¹⁶ quienes también afirmaron que los ánodos de *Ti/Pt* son electrocatalíticos para la formación de clorato y perclorato por electrolisis de disoluciones diluidas de *NaCl*, particularmente en medios moderadamente alcalinos.

En la relación de reacciones probables de la tabla también se ha ignorado la formación de ClO_2 , dado que únicamente se ha descrito su generación por oxidación de cloro activo en medio fuertemente ácido, mientras que en medio alcalino se descompone rápidamente (ec. 4.19). En cuanto al consumo de hipoclorito por descomposición química, ya se comentó que la reacción (ec. 4.33) sólo es importante en presencia de catalizadores metálicos o bajo irradiación UV, mientras que las reacciones tipo Foerster (ec. 4.12 y 4.23) son también muy lentas a pH superiores a 8, de forma que se podrían descartar en la escala de tiempos de la electrolisis. Así pues, las reacciones más plausibles para la desaparición de hipoclorito son la oxidación anódica para formar clorato, sea directamente con formación de oxígeno (ec. 4.22) o bien a través de clorito (ecs. 4.9 y 4.15), la reducción catódica (ec. 4.28) y la reducción química con hidrógeno generado en el cátodo (ec. 4.32).

Para evaluar adecuadamente la importancia real de la reducción catódica y la reducción química con hidrógeno en el consumo de cloro activo, se diseñaron experimentos de electrólisis en celdas filtro-prensa divididas con el objetivo de impedir o al menos limitar el

contacto con el cátodo del cloro activo (especialmente ClO^-) generado anódicamente. Adicionalmente, este conjunto de experimentos sirve para estudiar la productividad de cloro activo de los ánodos DSA a diferentes condiciones de pH.

La división de la celda se realizó mediante la intercalación de una membrana de intercambio iónico entre los compartimentos anódico y catódico. Se utilizaron tanto membranas catiónicas, que permiten el paso o intercambio de cationes entre anolito y catolito, como aniónicas, que hacen posible el paso de aniones.

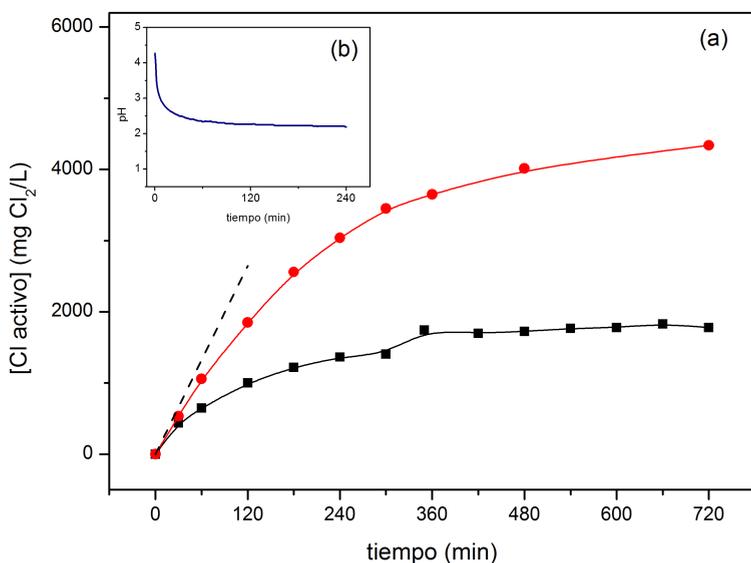


Figura 4.8. (a) Producción electrolítica de cloro libre en $NaCl$ 0.34 M (1L), con corriente de 1.0 A: en célula no dividida (puntos negros) y célula dividida con membrana catiónica (puntos rojos). La línea discontinua representa el cloro activo teórico según la ley de Faraday. (b) Evolución del pH en anolito de celda dividida (línea azul).

La figura 4.8a muestra la variación del cloro libre formado y del pH durante la electrólisis de $NaCl$ en una celda filtro-prensa con compartimentos separados mediante una membrana catiónica. Se observa que el pH del anolito (Fig. 4.8b) desciende rápidamente hasta estabilizarse en valores comprendidos entre 2.0–2.5. La acidificación se produce porque los protones generados por la reacción de hidrólisis del cloro generado anódicamente, junto con los formados por la posible reacción parásita de oxidación de agua, no pueden ser compensados por los hidroxilos formados en el cátodo, ya que no pueden llegar al ánodo a través de la membrana. Bajo estas condiciones, y según el diagrama de distribución de la figura Fig. 1.12 (Cap 1), se genera $HClO$ y sobre todo Cl_2 , lo que explica el fuerte olor característico percibido. La producción de cloro activo es mayor que en la célula sin dividir. Además, hay mayor consumo de cloruro durante la electrólisis que en el caso de la electrólisis en celda no dividida, como se muestra en la figura 4.9. A pesar de la mejora en la productividad de cloro, ésta continua siendo inferior a la predicción teórica de la ley de Faraday, es decir, el proceso electrolítico ocurre con eficiencias en corriente menores que el 100 % desde su inicio.

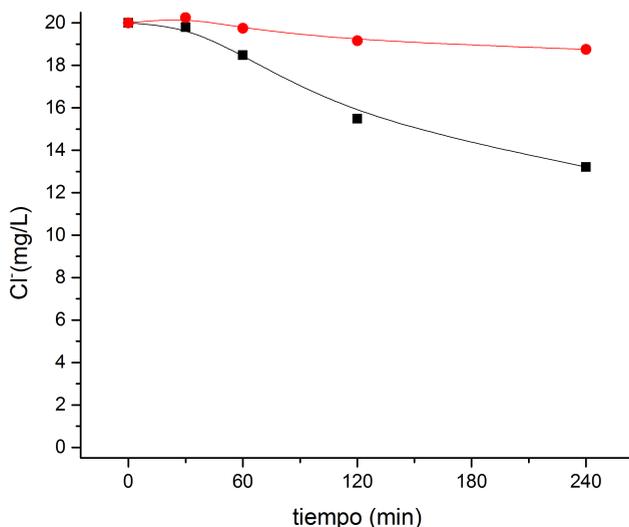


Figura 4.9. Evolución de la concentración de cloruro en función del tiempo durante la electrolisis de $NaCl$ 0.34 M en célula no dividida (línea roja) y en célula dividida (línea negra) con membrana catiónica, volumen 1L y corriente de 1.0A.

Estos resultados podrían explicarse porque la membrana impide la pérdida de cloro activo en el cátodo y la correspondiente regeneración de cloruro. Sin embargo, debe considerarse también la posibilidad de que, a pH más bajos, el ánodo sea más catalítico para la formación de cloro activo (es decir, las reacciones parásitas de pérdida anódica sean menos importantes) y sea esta la causa por la cual se observa una mayor productividad y un mayor consumo de cloruro. En este trabajo no profundizaremos en esta cuestión, puesto que en el escalado industrial de un proceso de electro-blanqueo, la excesiva producción de cloro impondría serias limitaciones técnicas desde el punto de vista de la seguridad industrial y el riesgo para los trabajadores.

Para intentar replicar unas condiciones de pH semejantes a las de la Fig. 4.7, pero trabajando con celda dividida mediante una membrana catiónica se idearon diferentes estrategias. La primera de ellas consistió en intentar ajustar el pH del anolito mediante la adición periódica de una disolución de $NaOH$ 1.0 M con ayuda de una unidad de control de pH y una bomba dosificadora. A pesar de la elevada concentración de la disolución de base, la adición provocó grandes oscilaciones en los valores de pH y supuso un incremento muy grande en el volumen de electrolito tratado, por lo que se descartó este proceder.

La segunda estrategia consistió en aumentar la alcalinidad del anolito para incrementar su capacidad de neutralización de protones. Con este objetivo se electrolizaron disoluciones de $NaCl$ 0.34 M y Na_2CO_3 0.1 M de pH inicial igual a 11.5. La figura 4.10 muestra la evolución del cloro activo formado y del pH durante el transcurso de la electrolisis. El pH se mantuvo razonablemente bien dentro de los límites marcados, gracias a la capacidad de amortiguación del sistema carbonato/bicarbonato. Sin embargo, por medio de esta técnica no se llega a producir el suficiente cloro activo para llevar a cabo el blanqueamiento del tejido.

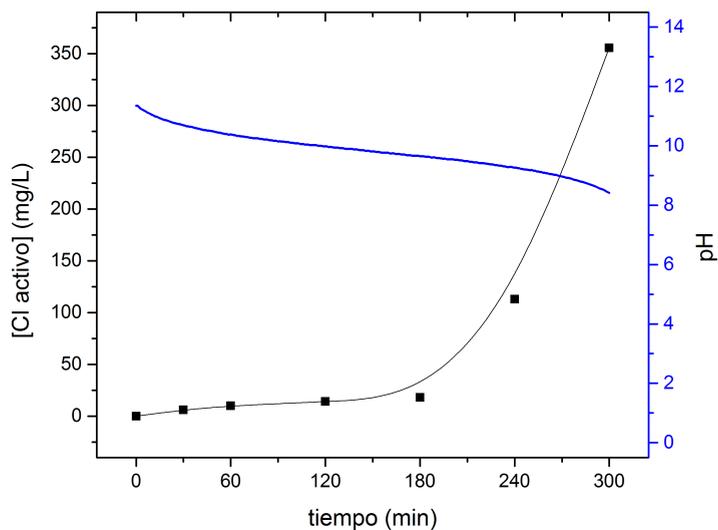
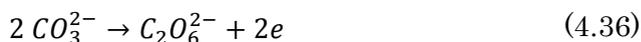
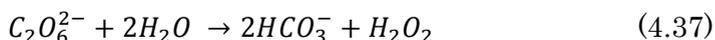


Figura 4.10. Eje izquierda: Evolución de la concentración de cloro activo en función del tiempo durante la electrolysis de $NaCl$ 0.34 M + Na_2CO_3 0.1 M en célula dividida (línea negra) con una membrana catiónica, volumen 1L, corriente de 1.0A. Eje derecha: Evolución del pH en célula anterior (línea azul).

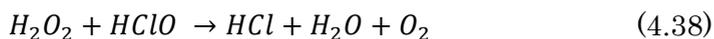
Otros autores han demostrado que la presencia de carbonato en agua de mar o en aguas residuales urbanas con cloruros inhibe fuertemente la oxidación electroquímica del antibiótico norfloxacina,³⁰ de amonio y de urea³¹ sobre electrodos DSA de tipo Ti/IrO_2 . Amstutz y col.³¹ mostraron que, al menos en parte, dicha inhibición se produce de forma indirecta como consecuencia de la notable disminución en la cantidad de cloro activo generado por electrólisis de cloruro. Es sabido que a pH superiores a 9, el carbonato se oxida sobre electrodos de Pt ³² y BDD^{33,34} para formar el ion percarbonato, de acuerdo con la reacción:



Sobre electrodos de Ti/IrO_2 , la oxidación de carbonato comienza a potenciales de aproximadamente 0.8 V vs. $Ag/AgCl$,³⁰ menores que el potencial de oxidación de cloruro, por lo que la formación de percarbonato es un proceso competitivo que reduce la eficiencia en corriente de formación de cloro activo.³¹ Por otra parte, el percarbonato formado anódicamente se hidroliza rápidamente en una reacción de pseudo-primer orden (tiempo de vida medio a 15° C, pH 10 estimado en 1-2 min) según:³²



Y el peróxido de hidrógeno formado es capaz de consumir cloro activo en el seno de la disolución por la reacción:¹⁹



La última opción consistió en intercalar una membrana de intercambio aniónico, que permite el transporte de aniones pero evita la mezcla de anolito y catolito. Dado que el objetivo es el mantener un pH básico en el compartimento anódico, se empleó una disolución de $NaOH$ 0.1 M como catolito y una disolución de $NaCl$ 0.34 M como anolito. La membrana permite la migración de hidroxilo del catolito al anolito para neutralizar los protones formados en el ánodo, evitando así el descenso del pH. El transporte de aniones hacia el cátodo se ve restringido por efecto del campo eléctrico y sólo se produce por el mecanismo más lento de difusión, de forma que, al menos en tiempos de electrólisis no demasiado largos, se suprimirían o minimizarían las reacciones de reducción de hipoclorito en el cátodo, ecs. 4.28 y 4.32. Los resultados de este experimento se

muestran en la figura 4.11, en la que se puede comprobar cómo se mejora la productividad de cloro activo en aproximadamente un 110 % respecto al empleo de la celda sin dividir tras 6 horas de electrólisis y de casi un 150 % tras 12 h, momento en el cual la concentración parece alcanzar su valor estacionario. En la figura 4.11 se observa que el pH se mantiene dentro de los límites esperados. Estos resultados revelan que, aunque no se puede descartar la influencia del consumo de cloro activo en reacciones electroquímicas o químicas de formación de clorato, las pérdidas más significativas se producen por reducción química o electroquímica en las proximidades del cátodo.

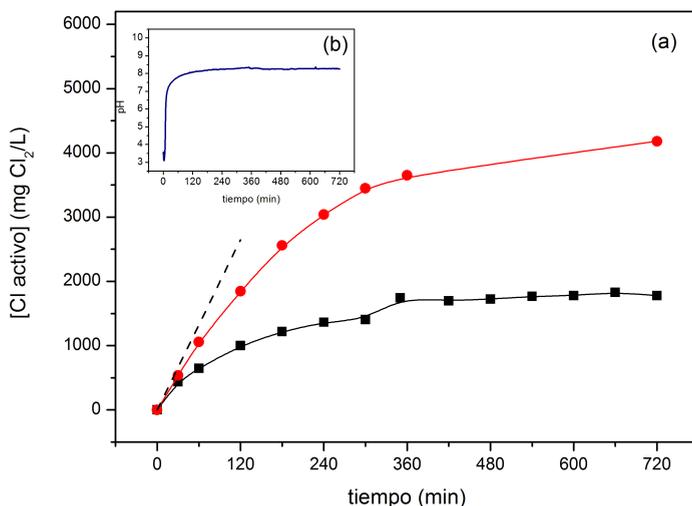


Figura 4.11. (a) Evolución de la concentración de cloro activo en función del tiempo durante la electrólisis de $NaCl$ 0.34 M en célula no dividida (puntos negros) y en célula dividida con membrana aniónica (puntos rojos), (b) Evolución del pH en el anolito de celda dividida. Corriente 1.0 A, anolito $NaCl$ 0.34 M (1L), catolito $NaOH$ 0.1 M (1L).

4.3 Influencia de las variables del proceso de electrocloración sobre el grado de blanco.

En este apartado se analiza el efecto que sobre el índice de blanco tienen diferentes variables o parámetros del proceso de blanqueo mediante electrogeneración de cloro activo. Se han modificado diferentes características del tratamiento con el fin de optimizarlo para que sea lo más efectivo posible. Se ha analizado la influencia de los siguientes factores, en configuraciones de celda para tratamiento 'ex situ', 'in situ' o ambos:

- Tipo de ánodo
- Concentración inicial
- Caudal de recirculación
- pH
- Temperatura
- Relación de baño
- Presencia de humectante
- Efecto del pretratamiento (descrudado)

Estos estudios se han llevado a cabo midiendo el grado de blanco del tejido a diferentes tiempos durante el proceso y a diferentes corrientes de electrólisis, que es otra de las variables clave.

Para comprobar la efectividad de los tratamientos electroquímicos, se comparará el grado de blanco obtenido con el grado de blanco resultante en el tratamiento convencional con hipoclorito. Aplicando

el procedimiento descrito en la sección 2.2 del capítulo anterior, se obtuvo un grado de blanco de 71, tras un tratamiento de dos horas.

4.3.1 Efecto del tipo de ánodo

Como se ha puesto de manifiesto al principio de este capítulo, los ánodos más frecuentemente empleados para la generación de cloro activo en las áreas de tratamiento y desinfección de aguas residuales han sido los de óxidos metálicos tipo DSA®, *Ti/Pt* y BDD. En la tabla 4.3 se muestran los resultados de grado de blanco obtenidos a diferentes corrientes y tiempos de electrólisis en experimentos llevados a cabo en celdas electroquímicas no divididas, con tratamiento ‘in situ’ donde el tejido se ha situado fuera del espacio interelectródico, con una temperatura de 25°C, el flujo del electrolito se ha dirigido de cátodo a ánodo con un caudal de recirculación de 50 L/h, un volumen de electrolito de 1L y una concentración *NaCl* 0.34 M, con una relación de baño de 1/400 y con ánodos DSA® (*Ti/TiO₂ – RuO₂ – IrO₂*) y *Ti/Pt* comerciales.

Tabla 4.3. Grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del ánodo utilizado, la corriente aplicada y el tiempo del tratamiento.

Corriente (A)	<i>Ti/Pt</i>		<i>Ti/TiO₂ – RuO₂ – IrO₂</i>	
	120 min	240 min	120 min	240 min
0.25 A	47±2	55±2	44±5	53±3
0.50 A	63±2	68±1	65±1	71±1
1.00 A	55±9	67±1	63±3	73±1

Se observa que los grados de blanco obtenidos con los ánodos DSA® son superiores a los obtenidos con *Ti/Pt* para corrientes 0.5-1.0 A. Este resultado es razonable teniendo en cuenta la menor eficiencia que para la generación de cloro a altas corrientes muestran estos últimos materiales.^{17,27} A corrientes más bajas (0.25 A) el grado de blanco resultante es semejante en ambos tipos de ánodos, pero insuficiente para considerar el proceso viable desde el punto de vista industrial. En consecuencia, a partir de este momento el análisis se restringirá al uso de electrodos DSA® y a corrientes de 0.5 y 1.0 A.

En cuanto al pH de ambos tratamientos, al aplicar una misma corriente (en este caso 0.5 A) y con un tiempo de 2 horas, se observa que el pH de la solución final para los tratamientos ‘in situ’ varía entre 9.0-9.2 cuando se emplean electrodos DSA® y de 8.6-8.8 cuando se emplean electrodos de *Ti/Pt*. Sin embargo estos valores se invierten cuando son tratamientos ‘ex situ’ dado que el pH cuando se emplean electrodos DSA® varía entre 9.0-9.2 y al emplearse electrodos de *Ti/Pt* el pH varía entre 9.4-9.6.

4.3.2 Efecto de la corriente aplicada

Para determinar la corriente adecuada con la que se maximiza el grado de blanco se han realizado experimentos con diferentes configuraciones de celda, es decir tratamientos ‘in situ’ y tratamientos ‘ex situ’, con corrientes de 0.25, 0.5 y 1.0 A para los tratamientos ‘in situ’ y corrientes de 0.5 y 1.0 A para los tratamientos ‘ex situ’. En los tratamientos ‘in situ’ el tejido se ha colocado en

contacto con el ánodo. Todas las electrolisis se llevaron a cabo a una temperatura de 25°C, un caudal de recirculación de 50 L/h, un volumen de electrolito de 1L y una concentración $NaCl$ 0,34 M, con una relación de baño de 1/400 y con ánodos DSA® ($Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$) comerciales.

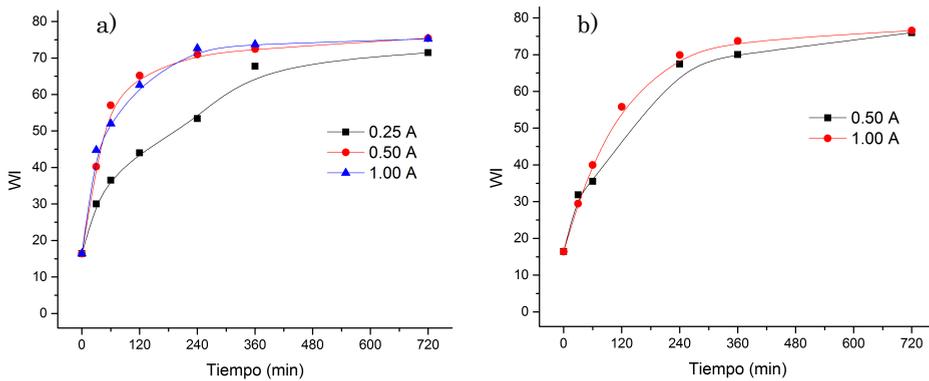


Figura 4.12. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del tratamiento y corriente aplicada, celda no dividida, volumen 1L y relación de baño 1/400, a) tratamiento 'in situ' y b) tratamiento 'ex situ'.

Como se puede ver en ambos gráficos, el grado de blanco aumenta rápidamente en los primeros instantes de electrolisis para estabilizarse en un valor prácticamente constante a tiempos largos. Se observa que el valor máximo estabilizado de grado de blanco es el mismo para corrientes de 0.5 y 1.0 A y ligeramente inferior para 0.25 A. A cortos plazos se observa que la tasa de incremento del grado de blanco es muy superior en experimentos a 0.5 ó 1.0 A que el de 0.25 A. En los tratamientos 'in situ' la evolución del grado de blanco durante el proceso de electro-blanqueo es esencialmente igual a 0.5 y 1.0 A. En el tratamiento 'ex situ', se obtiene un mejor resultado a 1.0

A, aunque las diferencias respecto a la corriente más baja no son muy grandes.

En cuanto a la variación de pH, al incrementar la corriente para un mismo tiempo de 2 horas, se observa que el pH de la solución final para los tratamientos 'in situ' varía entre 9.0-9.2 para corrientes de 0.5A, entre 9.4-9.6 cuando la corriente aplicada es de 1.0A y de 8.5-8.7 cuando sólo se aplica una corriente de 0.25A.

4.3.3 Efecto de la concentración inicial de cloruro

Para evaluar la influencia de la concentración inicial de cloruro en el grado de blanco y poder optimizar esta variable, se ha llevado a cabo experimentos a diferentes corrientes (0.5 y 1.0 A) para concentraciones iniciales de *NaCl* en el rango 1-8 % en peso. Los tratamientos de electro-blanqueo se realizaron con una configuración 'in situ', con el tejido colocado en la proximidad del ánodo y el flujo del electrolito dirigido de cátodo a ánodo con un caudal de recirculación de 50 L/h. La temperatura se fijó a 25°C y la relación de baño fue de 1/400 (1 L de electrolito). Se emplearon ánodos DSA® (*Ti/TiO₂ - RuO₂ - IrO₂*) comerciales. Los experimentos realizados han sido de dos y cuatro horas de duración. Los resultados de grado blanco se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4. 4. Grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la concentración inicial de cloruro, corriente aplicada y duración de la electrólisis.

Concentración % w/w (mol/L ^a)	Corriente 0.5 A		Corriente 1.0 A	
	120 min	240 min	120 min	240 min
1 % (0.172)	46±2	65±1	61±2	69±1
2 % (0.349)	65±1	71±1	63±3	73±1
4 % (0.703)	66±1	70±1	59±5	70±1
8 % (1.445)	61±2	69±1	47±6	71±1

^a Concentraciones molares calculadas a partir de datos de densidad de disoluciones a 20 °C. *Handbook of Chemistry and Physics*.

Como se observa en la tabla, para las dos corrientes ensayadas el mejor grado de blanco se obtiene en torno al valor del 2% de *NaCl* en peso, que equivale a aproximadamente 0.34 M. Es por ello que todos los experimentos posteriores han sido desarrollados a esta concentración de cloruros.

En cuanto a la variación de pH, al variar la concentración inicial de cloruro para una misma corriente de 0.5A y para un mismo tiempo de 2 horas, se observa que el pH de la solución final para los tratamientos ‘in situ’ varía entre 8.8-9.0 para concentraciones del 1%, entre 9.0-9.2 cuando la concentración es del 2%, entre 8.5-8.7 cuando la concentración es del 4% y entre 8.5-8.7 cuando la concentración es del 8%.

4.3.4 Efecto del caudal de recirculación

El caudal de recirculación del electrolito puede ser un aspecto a tener en cuenta, dado que influye en el régimen fluidodinámico, afectando a la constante de transferencia de materia, y a la evacuación efectiva de burbujas de gas formadas en los electrodos.

En la Tabla 4.5 se resumen los valores de grado de blanco de un tejido de algodón obtenidos en celdas electroquímicas no divididas mediante un tratamiento de electrólisis 'in situ', donde el tejido se ha situado fuera del espacio interelectródico y el flujo del electrolito se ha dirigido de cátodo a ánodo. La temperatura se fijó a 25°C y la relación de baño fue de 1/400 (1 L de electrolito *NaCl* 0.34 M). Se utilizó un ánodo DSA® (*Ti/TiO₂ - RuO₂ - IrO₂*) y se aplicó una corriente de 0.5 A durante diferentes tiempos para varios caudales de recirculación.

Tabla 4.5. Grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del caudal de recirculación del electrolito, tratamiento 'in situ', corriente de 0,50 A y diferentes tiempos.

Caudal (L/h)	Corriente 0.5 A	
	120 min	240 min
25	57±4	72±1
50	65±1	71±1
100	58±3	71±1

Las diferencias que se observan entre los valores obtenidos para los tratamientos de cuatro horas es casi inexistente y en los tratamientos de dos horas las diferencias son mínimas. Dada la

pequeña influencia observada sobre el grado de blanco en el intervalo de caudales estudiado, se ha optado por trabajar un caudal intermedio de 50 L/h. para el desarrollo del resto de experimentos tanto ‘in situ’ como ‘ex situ’.

En tratamientos de blanqueo realizados durante un tiempo de 2 h y una corriente de 0.5 A, no se observan grandes variaciones del pH (rango 9.0-9.2) al variar el caudal de recirculación entre 25 y 100 L/h.

4.3.5 Efecto del pH

Como se ha comentado en el capítulo 1, en función del pH con el que se decida hacer el tratamiento dispondremos de una especie derivada del cloro o de otra como encargada de realizar el blanqueo del tejido.

4.3.5.1 Celdas sin dividir

En este tipo de celdas, se ha analizado el efecto sobre el grado de blanco de tres rangos de pH: un pH neutro de 7, un pH situado en torno a 9 y un pH aún más básico de 11.5. Como ya se ha comentado anteriormente (sección 4.2), el pH en el entorno de 9 se alcanza espontáneamente durante la electrolisis en celdas no divididas. Para mantener el pH 7 se tamponó la disolución de $NaCl$ con K_2HPO_4 0.15 M y KH_2PO_4 0.10 M, corrigiéndose en caso de necesidad por medio de HCl 1.0 M. Para obtener el pH de 11.5, se añadió $NaOH$ al electrolito. Los experimentos se han llevado a cabo tanto en tratamientos ‘ex situ’ como en tratamientos ‘in situ’. En este último caso, el tejido se ha puesto en la proximidad del ánodo y el flujo del electrolito se ha

dirigido de cátodo a ánodo con un caudal de 50 L/h. El resto de condiciones experimentales empleadas han sido: temperatura de 25°C, relación de baño de 1/400 (1L de electrolito *NaCl* 0.34 M) y ánodo DSA® (*Ti/TiO₂ – RuO₂ – IrO₂*). Los tratamientos de blanqueo se realizaron con corrientes de 0.5 A y de 1.0 A.

Con estas condiciones se han obtenido los grados de blanco que se muestran en las tablas 4.6 y 4.7 para tratamientos ‘in situ’ y ‘ex situ’ respectivamente y dos tiempos de electrólisis diferentes. Los datos presentados en estas tablas indican que a pH de 7 o de 9 se obtienen valores similares en el grado de blanco. Dicha similitud es además poco dependiente de la corriente aplicada. Sin embargo, al pH más alcalino los valores en el grado de blanco descienden de forma importante.

Tabla 4.6. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del pH y tiempo de electrólisis en tratamientos ‘in-situ’ en células sin dividir a 25°C.

t min	Corriente 0.5 A		Corriente 1.0 A	
	pH	WI	pH	WI
120	6.9±0.1	53±1	7.0±0.1	64±1
240	6.9±0.1	63±1	7.0±0.1	73±1
120	9.1±0.2	65±1	9.2±0.1	63±3
240	8.9±0.1	71±1	9.2±0.1	73±1
120	11.6±0.1	22±4	11.6±0.1	33±8
240	11.6±0.1	54±5	11.6±0.1	62±3

Tabla 4.7. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del pH y tiempo de electrolisis en tratamientos 'ex-situ' en células sin dividir a 25°C.

t min	Corriente 0.5 A		Corriente 1.0 A	
	pH	WI	pH	WI
120	6.9±0.1	47±2	6.9±0.1	63±1
240	6.9±0.1	59±1	7.0±0.1	71±1
120	9.2±0.1	48±5	9.3±0.1	68±1
240	9.0±0.1	67±1	9.2±0.1	70±1
120	11.6±0.1	31±2	11.5±0.1	33±2
240	11.5±0.1	37±5	11.5±0.1	60±4

Con esto se puede concluir que en caso de realizar un blanqueo en una célula sin dividir, la mejor opción es realizar la electrólisis de la disolución salina sin añadir ningún otro componente para modificar el pH. Tal y como ya se ha explicado, el pH alcanzará el pH adecuado muy rápidamente. Por el contrario, la adición de un nuevo reactivo no mejora el resultado y encarecería el tratamiento. Además, es sabido que a pH más ácidos la formación de oxixelulosas reductoras está favorecida, acelerándose así la reacción de pelado y disminuyendo la resistencia de las fibras, que alcanza su mínimo a pH en el entorno de 7 (sección 3.1.2, cap 1).

4.3.5.2 Celdas divididas

Mediante la intercalación de una membrana de intercambio iónico adecuada, se pueden efectuar electrólisis tanto en medio básico como ácido. No obstante, el propósito de los estudios llevados cabo en este

tipo de celdas no es sólo el de analizar el efecto de blanqueo a pH ácidos, sino también evaluar las ventajas del aumento de productividad de cloro activo al eliminar (o reducir) sus pérdidas por reacción en el cátodo.

Con el diseño disponible de las celdas para tratamientos 'in situ' no fue posible realizar la separación de compartimentos, por lo que los resultados presentados en este apartado se restringen a los tratamientos 'ex situ'.

Tal y como se discutió en la sección 4.2, si se emplea una membrana catiónica, se alcanzará un $\text{pH} < 3$ y por lo tanto la especie predominante sería cloro disuelto junto con una cierta proporción de ácido hipocloroso. En estas condiciones, el cloro activo podría sobreoxidarse parcialmente y formar ClO_2 , que también tendría acción blanqueante. Para obtener datos de blanqueo a pH moderadamente ácidos se hizo necesario trabajar con un anolito tamponado con tampón fosfato, y aun así fue necesaria la dosificación esporádica de NaOH 1 M. En estos dos casos se dispone de una disolución de NaCl 0.34 M como catolito. Por último, en los experimentos de electrólisis con celda dividida en medio alcalino se utilizó una membrana de intercambio aniónico (ver sección 4.2) y como catolito NaOH 0.1 M. El resto de condiciones experimentales empleadas en los experimentos han sido: temperatura de 25°C , corrientes de 1.0 A y relación de baño de 1/400 (1L de electrolito). Los experimentos se han llevado a cabo en configuraciones 'ex situ' empleando un ánodo DSA® ($\text{Ti}/\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$).

Los grados de blanco obtenidos se muestran en la tabla 4.8 para diferentes tiempos de tratamiento.

Tabla 4.8. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en tratamientos con célula dividida y membrana catiónica

Tiempo (min)	M. Catiónica		M. Aniónica
	pH ácido	pH neutro	pH alcalino
0	16±2	16±2	16±2
30	53±2	43±2	45±3
60	53±1	53±1	54±2
120	57±1	62±1	67±1
240	61±1	71±1	74±1
360	–	–	77±1

Como se puede observar, mediante la división de compartimentos no se alcanza un grado de blanco significativamente diferente con respecto a los tratamientos sin división y tiene el inconveniente de encarecer el proceso a causa del incremento de consumo eléctrico debido a la resistencia eléctrica extra de la membrana. Se concluye además que la mejora en la productividad de cloro activo obtenida en celdas divididas (sección 4.2) no se traduce en un incremento de capacidad blanqueante del baño.

4.3.6 Efecto de la ubicación del tejido en tratamientos 'in situ'

En este apartado analizamos el efecto que sobre el grado de blanco tiene la ubicación de la muestra de tela en el interior de una celda filtro-prensa no dividida. Las condiciones experimentales empleadas

en los experimentos han sido: temperatura de 25°C, relación de baño de 1/400 (1L $NaCl$ 0.34 M) y flujo de recirculación de 50 L/h., Los experimentos se han llevado a cabo empleando un ánodo DSA® ($Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$) a corrientes de 0.5 A y de 1.0 A. El tejido de algodón se alojó en el interior de la celda filtro-prensa conforme a las ubicaciones descritas en la Fig. 3.3 (sección 1.1.1.2, cap. 3).

En la figura 4.13 se representa la variación del grado de blanco con respecto al tiempo para electrólisis realizadas a 0.5 A para diferentes ubicaciones del tejido de algodón crudo en el interior de la celda. En la tabla 4.9 se presentan estos datos y los obtenidos para electrólisis a 1.0 A, junto con los obtenidos para experimentos de blanqueo 'ex situ' en condiciones semejantes.

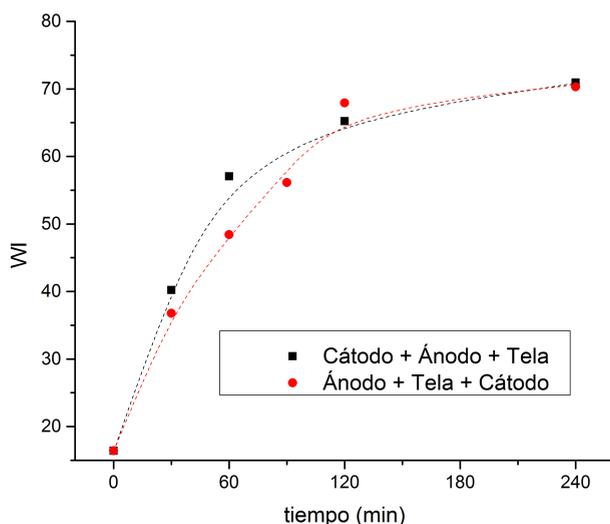


Figura 4.13. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de su ubicación en el interior de una celda filtro-prensa no dividida, durante una electrólisis en $NaCl$ 0.34 M; volumen 1L, relación de baño 1/400, corriente 0.5 A.

Como se puede observar (Fig. 4.13 y Tabla 4.9), no hay diferencias de comportamiento importantes entre las dos localizaciones estudiadas, particularmente a tiempos superiores a 120 min. Sin embargo, cuando los valores de grado de blanco son comparados con los tratamientos 'ex situ' para las mismas condiciones, sí se observan importantes diferencias a tiempos cortos, como se puede ver en la tabla 4.9. Así, entre el minuto 30 y el minuto 120 se alcanza un incremento de 25 unidades en el grado de blanco en los tratamientos 'in situ', mientras que es inferior a las 7 unidades en el tratamiento 'ex situ'. Sin embargo, en todos los casos el grado de blanco alcanzado a los tiempos más largos (>240 min) se sitúa en torno a 70. En los tratamientos 'in situ' el grado de blanco no experimenta una mejora significativa a partir de los 120 min de electrólisis, mientras que en el tratamiento 'ex situ' se necesita alcanzar tiempos superiores a los 240 min para obtener un valor casi estacionario de blanco. La prolongación del tiempo de electrólisis hasta 12 horas no sólo no incrementa de forma apreciable el grado de blanco, sino que afecta a las propiedades mecánicas del tejido (ver sección 4.7. de este capítulo).

Tabla 4.9. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la ubicación del tejido en el interior de una celda filtro prensa no dividida y comparación con resultados de tratamientos 'ex situ'.

Tiempo (min)	Distribución con célula sin dividir					
	Tratamientos 'in situ'				Tratamientos 'ex situ'	
	0,50 A		1,00 A		0,50 A	1,00 A
Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo			
0	16±2					
30	40±4	37±5	45±4	46±6	32±2	29±2
60	57±3	48±5	52±3	56±4	36±3	40±3
120	65±1	68±1	63±3	69±1	48±5	68±1
240	71±1	70±1	73±1	74±1	67±1	70±1

Teniendo en cuenta que la producción de cloro activo en ausencia de tejido es la misma tanto en los tratamientos 'ex situ' como en los 'in situ', la mayor velocidad de blanqueo observada a tiempos cortos en estos últimos se puede atribuir a que en las proximidades del ánodo se genera cloro activo en una concentración local superior a la concentración en el depósito. De hecho, Boxall et al.³⁵ publicaron que a partir de una distancia de 1 mm el descenso de especies cloradas en la proximidad del ánodo disminuía significativamente, y consideraban que la distancia donde se obtenía un óptimo estaba a 0.96 mm del ánodo. Conforme avanza la electrólisis y nos acercamos al estado estacionario ambas concentraciones se igualan y ya no hay diferencia entre ambos tipos de tratamiento.

4.3.7 Efecto de la temperatura

Se han realizado estudios a tres temperaturas diferentes: 25°C, 45°C y 65°C. En la figura 4.14 se muestra el efecto de la temperatura para las corrientes aplicadas (0.5 y 1.0 A) sobre la evolución del grado de blanco con el tiempo de electrólisis en tratamientos ‘ex situ’, realizados en celdas no divididas usando ánodos ánodo DSA® ($Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$). El resto de condiciones experimentales empleadas han sido: relación de baño de 1/400 (1L de $NaCl$ 0.34 M) y caudal de recirculación de 50 L/h.

Como se puede observar en la figura 4.14, conforme aumenta la temperatura el incremento del grado de blanco ocurre a mayor velocidad. Sin embargo, en todos los casos el máximo grado de blanco alcanzado se sitúa entre 75 y 80. A la temperatura más alta dicho grado máximo se obtiene en el intervalo de 2-4 h, mientras que a temperaturas más bajas se necesitan tratamientos mucho más prolongados. Esto se observa tanto a 0.5 como a 1.0 A.

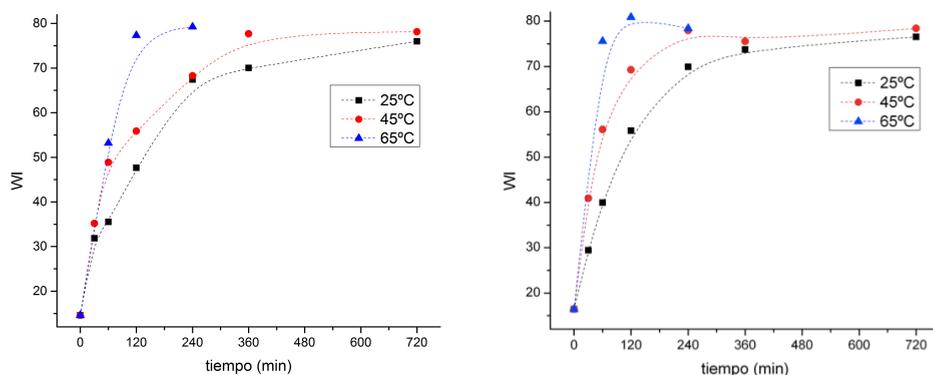


Figura 4.14. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la temperatura, tratamiento ‘ex situ’, corriente 0.5A (izquierda) y 1.0A (derecha).

A pesar de que el incremento de la temperatura contribuye a disminuir la solubilidad del cloro molecular electrogenerado (K_H (25 °C)=16.15 atm · L · mol⁻¹; K_H (65 °C)=56.67 atm · L · mol⁻¹),¹⁰ también implica un aumento de la velocidad de las reacciones químicas. Sin duda es este último factor el que predomina en los tratamientos de blanqueo.

Cuando el proceso de blanqueo se lleva a cabo mediante tratamientos ‘in situ’ en los que se ha usado la distribución cátodo + ánodo + tejido (Tabla 4.10), la mejora en el grado de blanco es menos acusada y se observa sobre todo al aumentar de 25 a 45 °C. A temperaturas de 45 °C los valores de blanco obtenidos a 120 y 240 min son muy semejantes para ambas corrientes de electrólisis. A 65 °C esta semejanza se observa a 1.0 A. Al comparar con los valores obtenidos en tratamientos ‘ex situ’ (Fig. 4.15), se observa que a 45 °C se consigue un mayor grado de blanco cuando la corriente aplicada es de 0.5 A, mientras que los resultados son idénticos a 65 °C. Sin embargo, a 1.0 A el grado de blanco a 45 °C es algo superior al ‘ex situ’ a 120 min pero algo inferior a 240 min. En cambio, a 65 °C y 1.0 A los resultados son peores en la configuración ‘in situ’ que en la ‘ex situ’

Tabla 4.10. Grado de blanco en función de la temperatura, para tratamientos ‘in situ’ con diferentes corrientes aplicadas y diferentes tiempos de tratamiento.

Tiempo (min)	Corriente aplicada 0.50 A			Corriente aplicada 1.00 A		
	25°C	45°C	65°C	25°C	45°C	65°C
0	16±2			16±2		
30	40±4			45±4		
60	57±3			52±3		
120	65±1	72±1	73±1	63±3	71±1	73±6
240	71±1	72±1	78±1	73±1	71±1	74±2

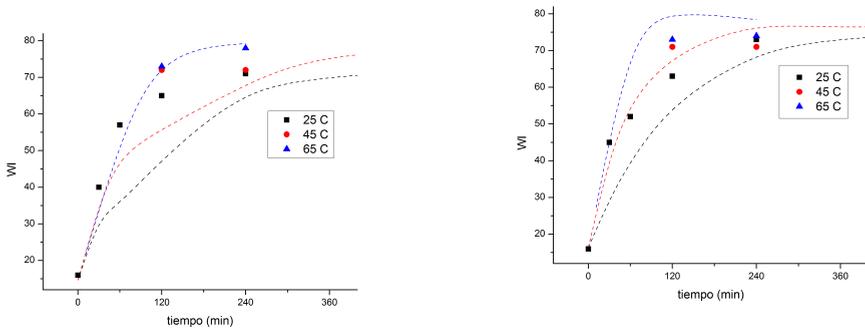


Figura 4.15. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la temperatura, tratamiento ‘in situ’, corriente 0.5A (izquierda) y 1.0A (derecha). Las líneas discontinuas representan las tendencias observadas en tratamientos ‘ex situ’ equivalentes

4.3.8 Efecto de la relación de baño

En la figura 4.16 se muestra la evolución del grado de blanco de tejido de algodón sometido a un tratamiento ‘ex situ’ con dos relaciones de baño diferentes (1/400 y 1/100), manteniendo constante el volumen de NaCl 0.34 M en 1 L, a temperatura de 25° C y corriente de 1.0 A.

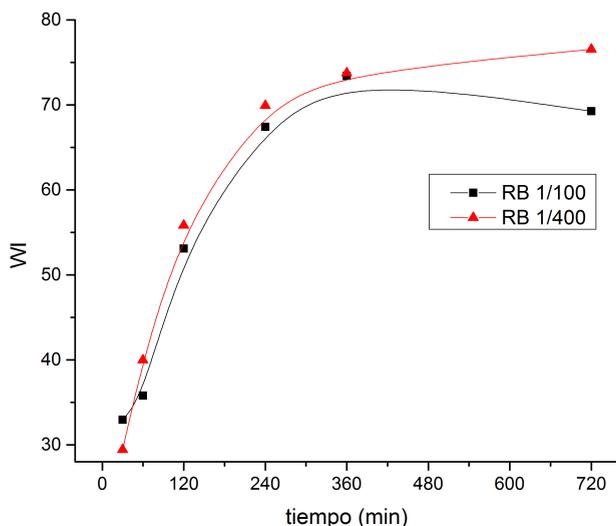


Figura 4.16. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la relación de baño, relación 1/100 (negro) y 1/400 (rojo)

De acuerdo con Gacén y colaboradores³⁶ se obtiene mejores resultados en el grado de blanco cuanto mayor es la relación de baño a la que se ha realizado los procesos. Sin embargo, no se aprecia una influencia significativa de la relación de baño en la evolución del grado de blanco a ninguna de las corrientes de electrolisis empleadas. Estos resultados sugieren que durante estos experimentos se genera una concentración excedentaria de cloro activo, de forma que se puede blanquear de forma eficiente las diferentes masas de tejido ensayadas.

No obstante, la relación de baño no ha sido un parámetro a optimizar, dado que problemas de diseño han impedido seguir disminuyendo la relación de baño con resultados adecuados. Por ello se ha preferido trabajar con relaciones de baño elevadas para

conseguir en todo momento el mejor resultado posible en cuanto a grado de blanco.

4.3.9 Efecto de la adición de humectante

En ausencia de ningún tipo de aditivo, mediante tratamientos electroquímicos de dos horas de duración a temperatura ambiente hemos llegado a alcanzar hasta el momento valores de grado de blanco que son del orden de un 10 % inferiores a los obtenidos mediante la técnica convencional. Estos valores se pueden superar prolongando el tiempo de electrolisis o incrementando la temperatura a 45 °C.

Ahora bien, en los métodos de descrudado y blanqueamiento de tejidos por técnicas químicas convencionales es una práctica habitual el empleo de humectantes para la obtención de un óptimo grado de blanco. La adición del humectante es importante para facilitar la penetración de la disolución blanqueante, dado que la superficie del tejido crudo es de naturaleza hidrófoba. De hecho, el valor de grado de blanco de referencia de 71, obtenido por blanqueo convencional se ha obtenido en presencia de un humectante en concentración 2 g/L (Capítulo 3, sección 2.2).

Así pues, en este apartado se examina el efecto que tiene la adición del humectante Leophen RA (BASF) sobre la evolución del grado de blanco durante tratamientos electroquímicos de blanqueo tanto 'ex situ' como 'in situ'. La concentración de humectante empleado se ha

limitado a tan solo 200 $\mu\text{g/L}$ (debido a que concentraciones mayores ocasionaban problemas funcionales consistentes en la excesiva producción de espuma durante la recirculación del electrolito). Esta cantidad es 4 órdenes de magnitud inferior a la empleada durante el blanqueo químico convencional (2 g/L).

En la figura 4.17 se observa el efecto del humectante sobre la evolución del grado de blanco con el tiempo durante tratamientos 'ex situ' para dos corrientes de 0.5 A y de 1 A. El resto de condiciones experimentales han sido: temperatura de 25°C, relación de baño de 1/400 (1L *NaCl* 0.34 M) y caudal de recirculación de 50 L/h.

En el gráfico se aprecia que la velocidad de blanqueo se incrementa en presencia de humectante (líneas continuas), especialmente a tiempos cortos. Las diferencias con respecto al tratamiento sin humectante (líneas discontinuas) se van haciendo menos acusadas conforme transcurre el proceso electrolítico de blanqueo, hasta que se obtiene el mismo valor de blanco a 720 min. Es decir, la adición de humectante no contribuye a mejorar el grado máximo de blanco alcanzado. Por otro lado, el efecto de la corriente aplicada no se ve modificado por la presencia o ausencia de humectante. Por último, hay que resaltar que, en presencia de humectante, se consiguen grados de blanco superiores al tratamiento convencional en tratamientos de dos horas con una corriente de 1 A.

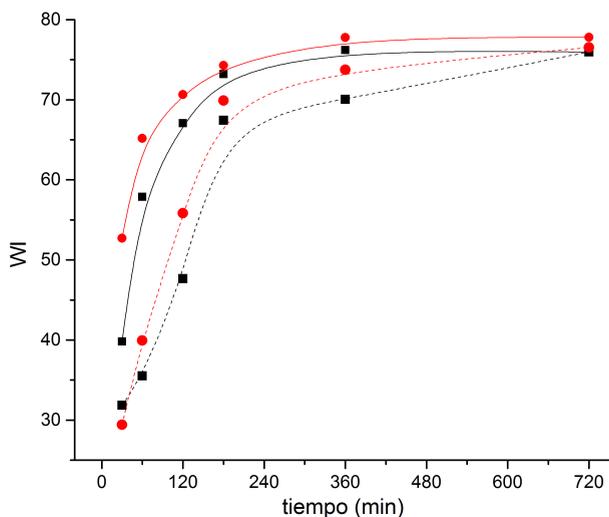


Figura 4.17. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo con el tiempo de electrolisis en tratamientos 'ex situ' con una corriente aplicada de 0.5A (negro) y de 1.0A (rojo) con presencia de humectante (línea continua) y sin humectante (línea discontinua).

En la tabla 4.11 se expresan los valores de grado de blanco obtenidos a diferentes tiempos de electrolisis con el empleo de humectante, en función de la configuración de la filtro–prensa (tratamiento 'ex situ' e 'in situ' con disposición cátodo–ánodo–tejido) y en función de la corriente aplicada. Para su comparación también se incluyen los datos correspondientes a experimentos equivalentes realizados en ausencia de humectante.

Tabla 4.11. Evolución del grado de blanco en tejidos del algodón crudo obtenidos para diferentes tratamientos, con y sin humectante.

Tiempo (min)	Tratamiento sin humectante				Tratamiento con humectante			
	Tratamiento 'ex situ'		Tratamiento 'in situ'		Tratamiento 'ex situ'		Tratamiento 'in situ'	
	Corriente aplicada							
	0.5A	1A	0.5A	1A	0.5A	1A	0.5A	1A
0	16±2							
120	48±7	56±3	65±1	63±3	67±1	70±1	70±1	75±1
240	67±1	70±1	71±1	73±1	73±1	74±1	74±1	76±1

Como se puede observar en dicha tabla, los valores de grado de blanco que se obtienen en presencia de humectante son mejores que en su ausencia, tanto para los tratamientos 'in situ' como 'ex situ', si bien el efecto del aditivo es mucho más determinante en este último caso. Con corrientes de 0.5 A y tiempos de 120 min se consigue una mejora del 40% en el grado de blanco para el tratamiento 'ex situ'; con corrientes de 1.0 A, sin embargo, la mejora es del 25% para tratamientos 'ex situ' y del 19% en tratamientos 'in situ'. Cuando se analizan los tratamientos de cuatro horas de duración se observa que en los tratamientos 'ex situ' la mejora suele ser entre el 6% y el 9% en función de la corriente y para los tratamientos 'in situ' la mejora es del 4%.

Por otro lado, se sigue cumpliendo que el tratamiento 'in situ' da mejores valores globales de blanco a 120 min, mientras que el índice de blancura sólo es ligeramente mejor en presencia de humectante para ambos tratamientos a 240 min. En general, en presencia de humectante el incremento en el grado de blanco observado para cada

tratamiento en el periodo 120-240 min es poco significativo, es decir, el efecto del aditivo se manifiesta fundamentalmente en las primeras 2 horas de tratamiento. Por último, destaca el hecho de que los grados de blanco a 120 min son semejantes a los obtenidos en el método convencional, o ligeramente superiores para el tratamiento 'in situ' a 1.0 A.

4.3.10 Efecto del descrudado previo

El descrudado consiste en someter el tejido a un tratamiento alcalino, en caliente, en presencia de humectantes, detergentes y secuestrantes, cuyo objetivo es suprimir las impurezas, transformándolas en productos eliminables por lavado acuoso. De esta forma se obtiene un género hidrófilo, lo cual es indispensable para una serie de procesos de ennoblecimiento posteriores.

Previamente al proceso electroquímico de blanqueo, las muestras de tejido de algodón crudo se sometieron a un pretratamiento de descrudado con álcali en caliente, conforme se describe en la sección 2.1 del capítulo 3. Como consecuencia, el grado de blanco se incrementa desde su valor inicial de 16 ± 2 hasta 31 ± 2 . A continuación se procedió a aplicar tratamientos electroquímicos de blanqueo 'ex situ' a temperaturas de 25°C y 45°C y corrientes de 0.5 y 1.0 A. El resto de condiciones experimentales han sido: relación de baño de 1/400 (1L NaCl 0.34 M) y caudal de recirculación de 50 L/h.

En la tabla 4.12 se muestra un resumen de los ensayos realizados sobre este tipo de tejido.

Tabla 4.12. Evolución del grado de blanco en tejidos de algodón descrudados durante tratamientos 'ex situ', a diferentes temperaturas y corrientes aplicadas.

Tratamiento 'ex situ'				
Tiempo (min)	Temperatura 25°C		Temperatura 45°C	
	Corriente aplicada			
	0.5A	1A	0.5A	1A
0	31±2	31±2	31±2	31±2
30		62±1	64±2	71±1
60	66±1	68±1	74±1	79±1
120	74±1	76±1	80±1	81±1
240	77±1	79±1	83±1	83±1

En los tejidos descrudados se alcanza un grado de blanco aceptable en tan solo 60 min. Cuando transcurren 120 min el grado de blanco alcanzado es de una calidad excepcional. Al igual que con los tratamientos sobre tejido crudo, el tratamiento de cuatro horas no aporta una notoria mejoría con respecto al tratamiento de dos horas en cuanto al grado de blanco.

En la figura 4.18 se representa el incremento de grado de blanco que se produce en los ensayos con tela descrudada y se compara con el obtenido con telas en crudo tratadas en las mismas condiciones.

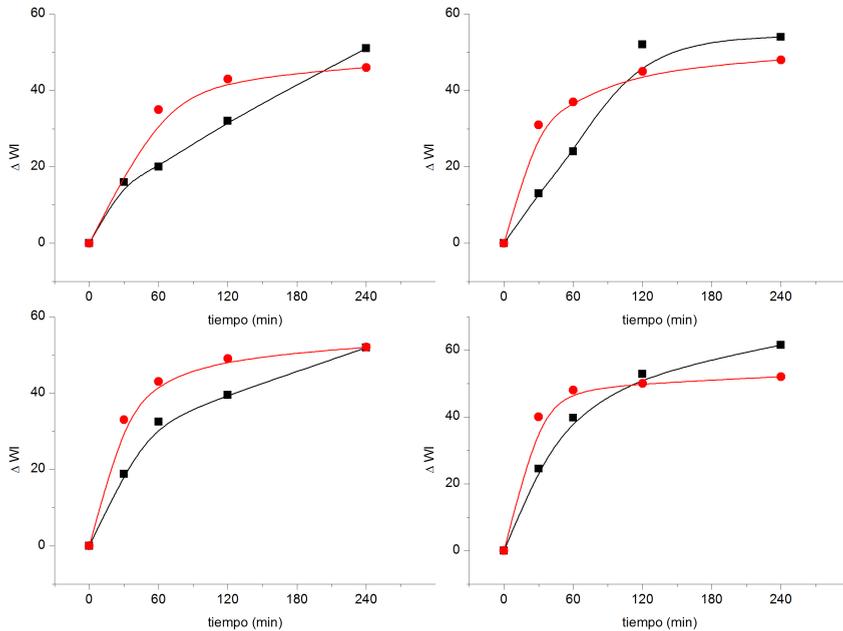


Figura 4.18. Incremento de grado de blanco para tratamientos 'ex-situ' de tejido de algodón descrudado (línea roja) y de tejido crudo (línea negra) con a) corriente de 0.5A y temperatura de 25°C, b) corriente de 1.0A y temperatura de 25°C, c) corriente de 0.5A y temperatura de 45°C y d) corriente de 1.0A y temperatura de 45°C.

Se observa como el descrudado previo contribuye a incrementar la velocidad de blanqueo cuando se trabaja con tiempos menores de 120 minutos. Al superar este tiempo se observa que se produce un mayor incremento en el grado de blanco cuando se parte de un tejido crudo.

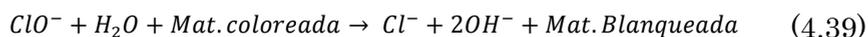
En resumen, si se parte de un tejido previamente descrudado se observa un aumento de la velocidad de blanqueo a tiempos cortos y, en consecuencia, una reducción en la duración del tratamiento electroquímico, así como un aumento del grado de blanco máximo alcanzado. Como se verá en la sección 4.7.1.5 los tejidos tratados

partiendo de un tejido descrudado mantienen valores aceptables de resistencia a la tracción, que sólo se ve significativamente comprometida con ensayos largos y con corrientes elevadas.

4.4 Tratamientos por lotes con reutilización del electrolito

Los resultados presentados en la sección 4.2 (Fig 4.7) indican que, en las condiciones utilizadas en la presente tesis, el cloro libre producido por electrolisis de $NaCl$ alcanza una concentración estacionaria a partir de las 4-6 h de operación. Al mismo tiempo, los estudios de blanqueo en celdas no divididas revelan que el mayor porcentaje de aumento en el grado de blanco del algodón crudo se produce en las primeras 2-4 h de electrolisis, en función del tipo y condiciones de tratamiento. Por otro lado, los análisis de cloruro durante el proceso revelan un consumo muy bajo del precursor en celdas no divididas, como se observa en la figura 4.9, probablemente a consecuencia del balance entre el cloruro electrolizado y el cloruro regenerado gracias a dos fenómenos simultáneos principales:

- 1) El proceso de blanqueo químico del hipoclorito, que se puede escribir esquemáticamente como:



- 2) Las reacciones de consumo de hipoclorito que se producen en el cátodo (4.28 y 4.32) y que implican liberación de cloruro.

En su conjunto, todos estos datos sugieren la posibilidad de someter sucesivamente a blanqueo varios lotes idénticos de tejido por periodos cortos de 2-4 h en un proceso prolongado de electrólisis sin cambiar el electrolito. En otras palabras, se plantea la posibilidad de la reutilización del baño electrolítico en operaciones de blanqueo electrolítico de lotes sucesivos.

En este apartado se explora esta estrategia utilizando una configuración de celda filtro-prensa 'ex situ' dado que, si bien el grado de blanco obtenido con los tratamientos 'in situ' es superior, particularmente a tiempos cortos, esta última disposición requiere desmontar la celda para extraer la muestra y por tanto no permite un proceso de blanqueo sucesivo por lotes.

4.4.1 Tratamiento por lotes

En la tabla 4.13 se muestran los grados de blanco de un conjunto de 6 muestras de tejido de algodón crudo sometidas a blanqueo electrolítico en tandas sucesivas durante un proceso de electrólisis con el mismo baño electrolítico en una celda filtro-prensa no dividida. La concentración de *NaCl* inicial del baño fue del 2 % en peso. La corriente aplicada fue de 1.0 A durante todo el proceso, el volumen del baño de 1 L y la relación de baño de 1/400. Se trabajó a temperatura de 25 °C y con un caudal de recirculación de 50 L/h. Cada muestra es impregnada con electrolito con antelación a su introducción en la celda para compensar la pérdida de volumen de electrolito al retirar el lote anterior. El mismo experimento de

tratamiento de 6 lotes se replicó añadiendo al baño el humectante Leophen RA (BASF) en concentración de 200 $\mu\text{g/L}$.

Como se aprecia en la tabla 4.13, los dos primeros lotes procesados en ausencia de humectante presentan unos índices de blanco bajos. En particular, el valor del primer lote es, como cabe esperar, semejante al medido en la Fig. 4.17 (línea roja discontinua), para una electrolisis de una sola muestra en las mismas condiciones. En los lotes procesados a partir de la hora 4, el grado de blanco se va aproximando paulatinamente al valor máximo obtenido en la electrolisis prolongada de una sola muestra en las mismas condiciones (Fig. 4.17, línea roja discontinua).

Tabla 4.13. Grado de blanco en tratamiento por lotes con reutilización del baño electrolítico

Tejido	Tratamiento sin humectante	Tratamiento con humectante
Nº 1	57±8	72±1
Nº 2	64±3	73±1
Nº 3	67±2	73±1
Nº 4	69±2	73±1
Nº 5	70±1	73±1
Nº 6	73±1	73±1

Los datos de la tabla 4.13 parecen indicar que cuando el contenido en cloro activo es suficientemente alto, un contacto de 2 h es suficiente como para obtener un grado de blanco adecuado. De acuerdo con el perfil de evolución temporal de cloro activo (Figs. 4.7 y 4.11), esto sucede a partir de la hora 4-6 de electrólisis, que es cuando se

alcanza el valor estacionario máximo (y próximo a la concentración utilizada en el procedimiento químico convencional). Por el contrario, a tiempos más bajos la concentración de cloro activo no es suficientemente alta (si bien crece rápidamente con el tiempo) y los contactos de 2 h no dan resultados tan satisfactorios.

Sin embargo, en presencia de humectante (Tabla 4.13), los valores de grado de blanco son excelentes desde el primer lote y se mantienen esencialmente constantes durante todo el experimento. El humectante potencia la acción del agente blanqueante al aumentar la mojabilidad de la fibra, de modo que son suficientes concentraciones más bajas para obtener un grado de blanco adecuado. Este resultado está de acuerdo con lo mostrado en la Fig. 4.17 (línea roja continua).

4.4.2 Tratamiento por lotes con interrupción de corriente

Como se ha podido ver en la sección 4.2 de este capítulo, se requiere un tiempo inicial para alcanzar una concentración estacionaria de cloro libre. Los resultados del apartado anterior han puesto de manifiesto que en este período inicial la efectividad del proceso de blanqueo es inferior a la de un proceso equivalente realizado una vez que la concentración de cloro activo alcanza un valor más alto.

Así pues, con el fin de obtener un grado de blanco próximo a 70 desde el primer lote, se procedió a introducir una etapa previa de pre-

electrólisis realizada en ausencia de tejido. Dicha etapa se llevó a cabo a una corriente más alta (2.5 A) durante 2 h. El resto de condiciones de electrólisis fueron idénticas a las aplicadas en los experimentos del apartado anterior. Este pre-acondicionamiento del baño fue suficiente como para alcanzar una concentración del cloro activo similar a la estacionaria alcanzada en el epígrafe anterior al cabo de 4-6 h, tal y como se muestra en la figura 4.19. Una vez alcanzado este estado se interrumpió el paso de corriente y se fue introduciendo muestras idénticas de tejido crudo cada 2 horas hasta un total de 6 réplicas (12 h en total).

Los valores del grado de blanco de los lotes procesados durante este experimento se resumen en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Grado de blanco para un tratamiento por lotes con pre-electrólisis e interrupción de corriente

Tejido	Grado de blanco
Nº 1	69±2
Nº 2	68±3
Nº 3	69±3
Nº 4	64±3
Nº 5	64±2
Nº 6	67±2

La alta concentración de cloro libre alcanzada al poner el primer lote de tejido en contacto con el baño explica que se pueda realizar el tratamiento de blanqueo en 2 horas, obteniéndose un grado de blanco muy próximo al de los tratamientos convencionales. Conforme se van procesando lotes sucesivos se observa una tendencia descendente en

el grado de blanco. Esta tendencia está en concordancia con la evolución decreciente de la concentración de cloro activo producida una vez que se interrumpe la corriente, tal y como se representa en la figura 4.19.

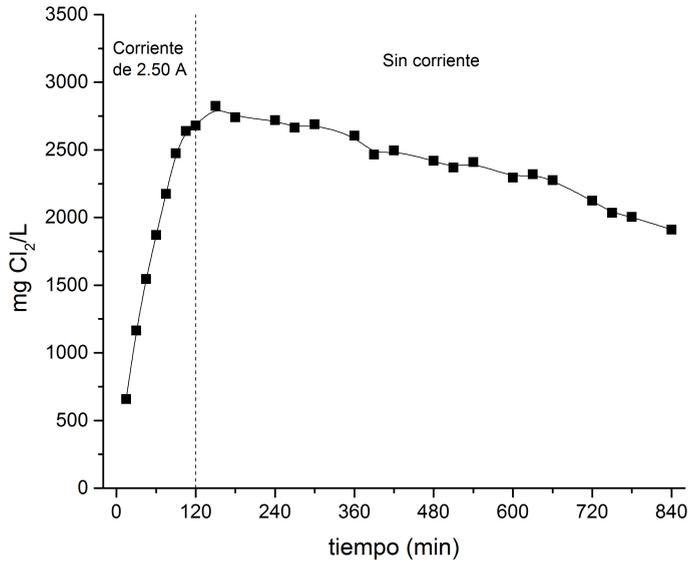


Figura 4.19. Concentración de cloro libre en un tratamiento por lotes con pre-electrolisis e interrupción de corriente.

4.4.3 Tratamiento por lotes con escalón de corriente

Los resultados de la sección precedente animan a abordar el problema del tratamiento de blanqueo electrolítico por lotes con un nuevo enfoque. Dicho enfoque se basa en la premisa de que, una vez fijadas las condiciones que permiten la obtención de un grado de blanco próximo a 70 desde el primer lote (sea gracias a una etapa de pre-electrólisis o por adición de humectante), ya no es necesario mantener la misma corriente durante todo el proceso, de forma que

se puedan obtener índices de blanco satisfactorios rebajando el consumo eléctrico.

Puesto que los datos de la tabla 4.14 indican que no es aconsejable interrumpir la corriente indefinidamente, una alternativa atractiva consiste bien en interrumpir periódicamente la corriente (es decir aplicar un tren de escalones o pulsos de corriente) o bien en disminuir la corriente a un valor más bajo.

En esta sección se explora esta última estrategia en un experimento de tratamiento por lotes en el que las condiciones óptimas de blanco se alcanzan gracias a la adición de humectante (Leophen RA, 200 $\mu\text{g/L}$). El resto de condiciones experimentales son idénticas a las de los experimentos de la sección 4.4.1. La corriente de electrólisis fue de 1.0 A durante los dos primeros lotes (4 h) y luego se aplicó un escalón de corriente disminuyéndola a 0.25 A durante el resto del proceso.

En la tabla 4.15 se muestran los valores del grado de blanco obtenido en los diferentes ensayos realizados y se comparan con los resultantes de un tratamiento por lotes con corriente constante de 1.0 A. En la tabla se observa que los valores grado de blanco medidos antes y después del escalón de corriente (primera columna) son prácticamente iguales a los obtenidos en el tratamiento con corriente constante (segunda columna), excepción del último lote que presenta un valor ligeramente inferior, pero aun así aceptable.

Tabla 4.15. Grado de blanco en tejidos en función del tratamiento donde se ha reutilizado el electrolito

Tejido	Tratamiento con escalón	Tratamiento sin escalón
Nº 1	73±1	72±1
Nº 2	74±1	73±1
Nº 3	73±1	73±1
Nº 4	72±1	73±1
Nº 5	72±1	73±1
Nº 6	70±1	73±1

Estos resultados demuestran la viabilidad de esta estrategia para la optimización del consumo eléctrico de un proceso de tratamiento por lotes. El porcentaje de ahorro obtenido se analizará en la sección siguiente.

4.5 Consumo eléctrico de los procesos de blanqueo electrolítico por generación de cloro activo

De entre todos los elementos del proceso de electrólisis en celda filtro-prensa que consumen electricidad (bombas de recirculación de electrolito, bomba de dosificación, baño termostatzado, etc), sólo vamos a considerar cuantitativamente el valor de consumo de la fuente de alimentación de corriente continua, es decir, del proceso mismo de electrólisis.

Para una electrólisis a corriente constante, el consumo se expresa como se muestra en la expresión 4.40:

$$\text{Consumo} = \int_0^{t_f} P \cdot dt = I \int_0^{t_f} V(t) \cdot dt \quad (4.40)$$

Donde la integral se evaluó a partir de los datos de voltaje de celda en función del tiempo de electrolisis capturados en el dispositivo datalogger durante cada experimento.

De entre todo el conjunto de ensayos de blanqueo realizados, la comparación y análisis de los consumos eléctricos se restringe a los casos en los que se obtiene un WI superior a 65 en un tiempo no superior a 240 min, pues son los que se pueden considerar como potencialmente viables desde el punto de vista técnico.

A continuación, se muestran las tablas de los valores de consumo eléctrico en los procesos de blanqueo electroquímico para los ensayos ‘in situ’ (tabla 4.16) y para los ensayos ‘ex situ’ (tabla 4.17), obtenidos a diferentes corrientes y temperaturas, y en las condiciones experimentales especificadas en la sección 4.3.7.

Tabla 4.16. Grado de blanco y consumo eléctrico en tratamientos ‘in situ’ en celdas no divididas

Tiempo	Corriente	Temperatura					
		25°C		45°C		65°C	
		WI	W·h	WI	W·h	WI	W·h
120	0.5A	65±2	5.7	72±1	4.6	73±1	4.0
	1.0A	63±3	7.8	71±1	9.0	73±6	7.7
240	0.5A	71±1	8.1	72±1	7.4	78±1	6.3
	1.0A	73±1	18.0	71±1	18.5	74±2	13.0
	1.0A	73±1	18.1 ^a	—	—	—	—

^a Electrolito tamponado, pH 7

Tabla 4.17. Grado de blanco y consumo eléctrico en tratamientos 'ex situ' en celdas no divididas y divididas (ver superíndices)

Tiempo	Corriente	Temperatura					
		25°C		45°C		65°C	
		WI	W·h	WI	W·h	WI	W·h
60	1.0A	–	–	–	–	76±1	3.4
120	0.5A	–	–	–	–	77±1	2.7
	1.0A	–	–	69±1	6.6	81±1	6.5
	1.0A	67±1	8.7 ^a	–	–	–	–
240	0.5	67±1	6.8	68±4	7.0	79±1	5.5
	1.0A	70±1	16.1	78±1	14.6	78±1	13.3
	1.0A	71±1	18.2 ^b	–	–	–	–

^a Celda dividida con membrana aniónica ^b Celda dividida con membrana aniónica y anolito tamponado pH7

Al margen de la obvia relación directa entre el consumo eléctrico de la fuente de alimentación y la corriente aplicada o el tiempo de electrolisis, de las tablas anteriores se desprende que, para una corriente y un tiempo de tratamiento dado, el consumo disminuye al aumentar la temperatura. Este efecto se puede explicar por el aumento de la conductividad iónica (disminución de la resistencia eléctrica del electrolito) y por la mejora de la cinética electródica, reduciendo así los valores de los sobrevoltajes. En particular, Neodo y colaboradores¹⁴ observaron una disminución de 100-200 mV en el potencial anódico al pasar de una temperatura de 25° C a otra de 65° C en electrolisis de disoluciones 0.07 M NaCl con ánodos $Ti/RuO_2 \cdot SnO_2$.

Estas tendencias, unidas al hecho de que a mayores temperaturas se consiguen grados de blanco óptimos a corrientes y/o tiempos de electrolisis comparativamente más bajos, pueden hacer pensar que estas condiciones serían más ventajosas desde el punto de vista energético. Pero obviamente, para hacer una valoración más precisa de la conveniencia de operar a temperaturas elevadas es necesario considerar el consumo de energía derivado de calentar y mantener el electrolito a temperaturas superiores al ambiente. Solamente incrementar la temperatura de 1 L de electrolito (considerando ρ_{NaCl} 2 % w/w a 20° C=1.0125 g/cm³ y $c=4.181$ J/g K, *Handbook of Chemistry and Physics*) de 25° C a 45° C o 65° C implica una energía de 23.5 W·h y 47.0 W·h, respectivamente, lo que contrarresta la rebaja en el consumo de la etapa electrolítica y hace que operar a temperatura ambiente sea más conveniente desde el punto de vista aplicado.

Otro aspecto a destacar es que, en condiciones de operación (corriente, temperatura y tiempo de electrolisis) equivalentes, los consumos eléctricos en la configuración ‘ex situ’ son del orden de un 10-20 % más bajos que en la configuración ‘in situ’, aunque los grados de blanco son también algo inferiores (excepto a 65° C). El incremento de consumo en el tratamiento ‘in situ’ es muy posiblemente debido a que el tejido dificulta el transporte iónico entre electrodos e introduce una resistencia eléctrica adicional, comportándose en cierto modo como un separador.

En lo que respecta a los tratamientos realizados a pH neutro (Tabla 4.16), se observa que se alcanza un grado de blanco idéntico con un consumo eléctrico semejante al caso de pH alcalino, por lo que la utilización de reactivos adicionales no es justificable. Por otro lado, la utilización de membranas de intercambio iónico como separadores (Tabla 4.17) no consigue una mejora sustancial del grado de blanco y, en cambio, incrementa el gasto energético, tal y como se anticipó en la sección 4.3.5.2. Adviértase que el consumo eléctrico del tratamiento ‘in situ’ a 1.0 A y 240 min es comparable al del tratamiento ‘ex situ’ en celda dividida con membrana en las mismas condiciones, lo que refuerza la hipótesis de que el tejido en el interior de la celda puede dificultar el transporte iónico.

Cuando se realizan los ensayos con presencia de humectante a 25° C (sección 4.3.9), y en las condiciones especificadas en la tabla 4.16 y 4.17, se observa mejoras tanto en el grado de blanco como en el consumo. En particular, se consiguen grados de blanco adecuados en condiciones de electrolisis más suaves y con consumos más reducidos (resaltados en la tabla 4.18).

Tabla 4. 18. Grado de blanco y consumo eléctrico con tratamientos con humectante en celdas divididas y a 25 °C.

Tiempo (min)	Corriente aplicada	Tratamiento ‘in situ’		Tratamiento ‘ex situ’	
		WI	W·h	WI	W·h
120	0.5A	70±1	3.27	67±1	3.09
		74±1	7.76	73±1	6.46
120	1.0A	75±1	8.09	70±1	7.89
		76±1	15.43	74±1	15.56

En el caso de los experimentos de blanqueo por lotes y reutilización de electrolito es necesario tener en cuenta el número de muestras blanqueadas satisfactoriamente. Por ello, para comparar el rendimiento energético de este tipo de ensayos, el consumo eléctrico específico es un parámetro más adecuado. Los consumos correspondientes a los tratamientos de la sección 4.4 se resumen en la tabla 4.19.

Tabla 4.19. Consumo eléctrico específico en tratamientos por lotes con reutilización de electrolito

Ensayo	Tiempo ^a / min	Nº Muestras ^b	kW · h kg ⁻¹	Observaciones
1	720	6	3.1	Sin humectante, 1.0 A
2	720	6	3.1	Con humectante, 1.0 A
3	120	6	0.6	Sin humectante, pre-electrolisis 2.5 A, 720 min blanqueo sin corriente
4	720	6	1.5	Con humectante, 1.0 A 4 h, 0.25 A 8 h
5	240	4	1.6	Sin humectante, 1.0 A, 240 min y relación de baño 1/100

^a Tiempo total de electrolisis. ^b Número de muestras con WI>65

Se observa que los consumos específicos de los ensayos 1 y 2 son equivalentes, pero la adición de humectante proporciona un valor promedio de WI más elevado y facilita una mayor uniformidad entre los distintos lotes (Tabla 4.13). La pre-electrolisis seguida de un blanqueo sin corriente es lógicamente el proceso más económico desde el punto de vista energético, los lotes son de blancura uniforme pero inferior al ensayo 1. En cambio la estrategia del ensayo 4

produce lotes de blancura uniforme y próxima al ensayo 2, con la mitad de consumo.

Tal y como se demostró en el apartado 4.3.8, el cambio de la relación de baño de 1/400 a 1/100 sólo rebaja ligeramente los índices de blanco obtenidos. Sin embargo, en un tratamiento de 1.0 A y 240 min, por ejemplo, el consumo específico se rebajaría de 6.4 kW·h/kg a 1.6 kW·h/kg. Por tanto, uno de los aspectos a profundizar en la optimización energética del proceso es el diseño de tratamientos por lotes con relaciones de baño más reducidas.

4.6 Caracterización superficial de tejidos de algodón

En este apartado se emplean las técnicas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y de microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar los cambios superficiales que se han producido en los tejidos de algodón como consecuencia de los tratamientos electroquímicos, así como en los tejidos de algodón tratados por técnicas convencionales. Con este estudio se pretende alcanzar un mayor conocimiento de la variación tanto de la composición química y la distribución de compuestos en la superficie de la fibra de algodón, como de la topografía superficial. Ello nos debe permitir comprender mejor cómo se han visto afectada la superficie de los tejidos en función del tipo de tratamiento de blanqueo empleado.

4.6.1 Caracterización mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

4.6.1.1 *Análisis del tejido crudo y descrudado*

Como consecuencia del elevado contenido en celulosa (88-96 %), los tejidos crudos de algodón están compuestos principalmente por carbono y oxígeno. Sin embargo, tal y como se detalló en el capítulo de introducción, las fibras crudas también contienen un pequeño porcentaje de materia no celulósica que incluye proteínas (1.1-1.9 %), pectinas (0.7-1.2 %), ceras y grasas (0.4-1.0 %), materia mineral (0.7-1.6 %) y otras sustancias (0.9 %). Este tipo de compuestos se distribuye en la cutícula y en la pared primaria, es decir, se concentra en las capas más superficiales de la fibra, y es responsable del carácter hidrófobo y el color natural del algodón nativo. En consonancia con esta descripción, el espectro general XPS de un tejido de algodón crudo lavado (Fig. 4.20) muestra picos de fotoemisión prominentes para C1s y O1s, si bien también se detecta la presencia minoritaria de N y otros tipos de impurezas superficiales, como Si y Ca.

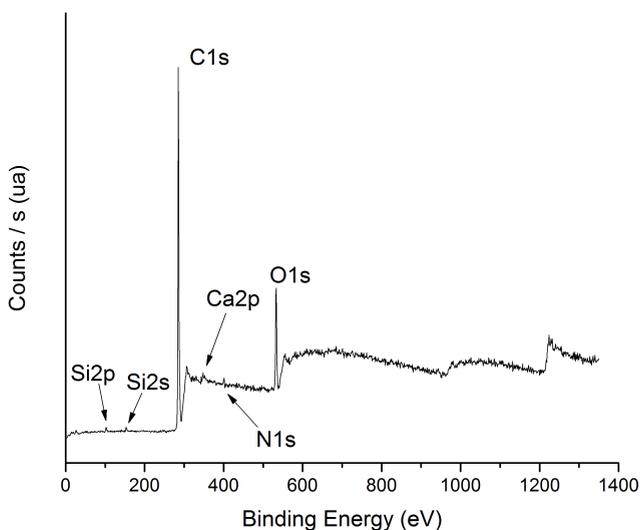


Figura 4.20. Espectro general de XPS de un tejido de algodón crudo lavado

El nitrógeno existente en la superficie de los tejidos de algodón crudos presenta picos fotoelectrónicos situados en el entorno de 399-400 eV, por lo que se puede asociar a grupos nitrogenados de aminoácidos constituyentes de las proteínas presentes en la cutícula y la pared primaria de las fibras de algodón.³⁷ El *Ca* puede encontrarse en forma de sal inorgánica, principalmente carbonatos, o bien sales de sustancias pécticas ácidas.³⁸⁻⁴¹ Por último, los espectros XPS de alta resolución (no mostrados) indican que la componente $Si2p_{3/2}$ se localiza en el rango 101.7-102.3 eV, tanto para la tela cruda como descrudada. Estas energías de ligadura corresponden a funcionalidades de tipo siloxano ($Si-O-Si$) o silil-éter ($Si-O-C$).^{37,42} El origen de estas trazas de Si es incierto, ya que podrían provenir de: 1) colas o productos lubricantes añadidos a la fibra antes de la etapa de tejeduría y que contengan polisiloxanos, 2) SiO_2 como impureza mineral propia de la fibra nativa ó 3) ser resultado de una

contaminación fortuita procedente del vapor de aceite de las bombas de vacío o incluso producida por contacto con las bolsas de polietileno utilizadas para almacenar las muestras.

El análisis cuantitativo de la composición superficial, así como la evaluación de la distribución relativa de las diferentes funcionalidades de carbón, se realizó a partir de los espectros detallados de $C1s$, $O1s$, $N1s$ y $Si2p$. Los espectros de $C1s$ y $O1s$ fueron deconvolucionados mediante ajuste no lineal para determinar las componentes correspondientes a los diferentes entornos atómicos. La figura 4.21 muestra los espectros de alta resolución de estos dos últimos elementos para una muestra de tela de algodón cruda lavada y otra sometida a un proceso de descrudado.

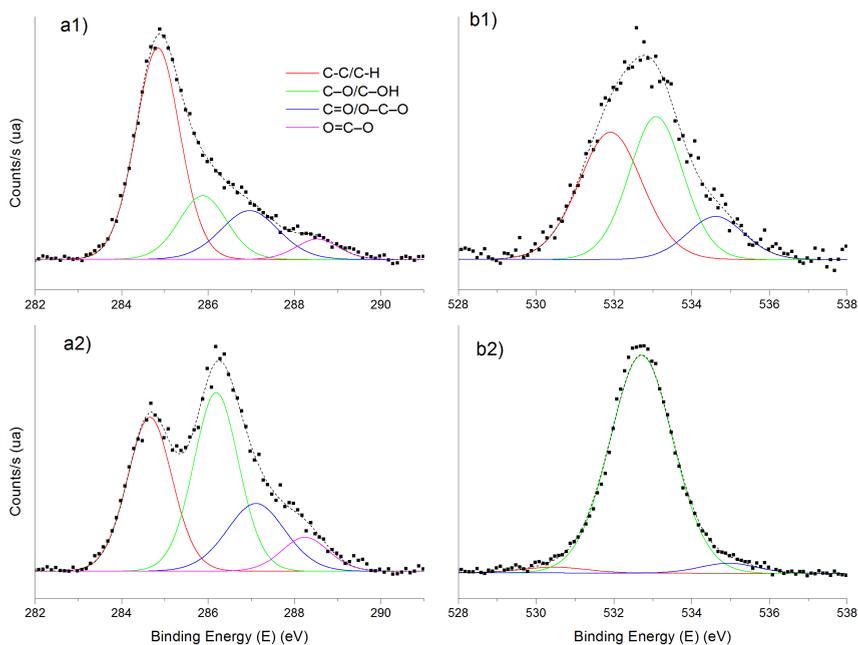


Figura 4.21. Espectros XPS detallados de tejido de algodón cruda lavado y de tejido descrudado, donde: a1) $C1s$ del tejido lavado, a2) $C1s$ del tejido descrudado, b1) $O1s$ del tejido lavado, b2) $O1s$ del tejido descrudado lavado

Las diferentes contribuciones encontradas en la deconvolución de los espectros $C1s$ pueden ser fácilmente clasificadas dentro de 4 tipos de enlaces de carbono:⁴³ carbono no oxidado ($C - C$) ó ($C - H$) típico de compuestos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, carbono enlazado a un oxígeno ($C - O$) ó ($C - OH$), carbono con dos enlaces de oxígeno ($C = O$) ó ($O - C - O$) y carbono con tres enlaces de oxígeno ($O = C - O$). Las contribuciones relativas a los enlaces $C - N$ y $C - Si$ se han ignorado debido a la baja concentración de estos heteroátomos en la capa superficial. En los ensayos realizados, la componente correspondiente al C no oxidado se sitúa a una energía de ligadura promedio de 284.7 ± 0.1 eV. Los desplazamientos químicos promedio observados respecto al pico $C1s$ principal son de 1.5 ± 0.2 eV para los grupos ($C - O$) ó ($C - OH$), 2.8 ± 0.4 eV para el pico de ($C = O$) ó ($O - C - O$) y 4.0 ± 0.3 eV para el pico de ($O = C - O$). Estos valores coinciden aproximadamente con los publicados habitualmente en otros trabajos de investigación de este tipo.^{37,44-46}

En cuanto a los espectros de $O1s$, la señal se ajustó utilizando hasta tres contribuciones situadas alrededor de 531.6 ± 0.2 , 532.8 ± 0.1 y 534.4 ± 0.1 eV. La componente a energía de ligadura más baja puede corresponder a sales o compuestos minerales oxigenados presentes como impurezas o también al oxígeno de tipo carbonilo en grupos éster o carboxílico cercanos a grupos dadores (como fenilo o amino). La componente de energía intermedia es característica del oxígeno en grupos hidroxilo o éter, mientras que la componente próxima a 534 eV es típica de restos de agua de hidratación o adsorbida que haya podido quedar retenida en la fibra a pesar de las condiciones de

ultra-alto vacío.⁴² No obstante, el pico $O1s$ no ha sido utilizado para deducir la abundancia relativa de ningún tipo de compuesto superficial, dado que su deconvolución no suele tener solución única debido a la mayor anchura natural de la transición $O1s$ y al débil desplazamiento químico de esta fotoemisión. En esta tesis se ha utilizado exclusivamente para el cálculo de las relaciones cuantitativas O/C , tras una corrección previa de la componente debida al agua adsorbida, que se ha considerado como una parte no perteneciente a los materiales objeto del análisis.

En la tabla 4.20 se muestra los valores de las relaciones cuantitativas O/C , N/C y Si/C para muestras de tejido de algodón crudo y sometido a descrudado alcalino. Los valores son los promedios obtenidos de análisis realizados a las dos caras del tejido. En la tabla 4.21 se tabula la abundancia relativa, expresada en % atómico, de los diferentes tipos de grupos funcionales de C . A efectos comparativos se adjuntan a la tabla los valores teóricos o disponibles en la bibliografía para otros materiales celulósicos o no celulósicos modelo, tales como celulosa pura, pulpa kraft blanqueada, xileno (hemicelulosa), extracto céreo de pulpa de madera y ácidos grasos.

Tabla 4.20. Composición elemental superficial de tejidos de algodón crudo, descrudado y de otras sustancias celulósicas y no celulósicas

Compuesto	O/C	N/C	Si/C	Ref.
Algodón crudo	0.122	0.011	0.021	(Esta tesis)
	0.140	0.012	–	(44)
	0.11	0.009	–	(37)
Algodón descrudado	0.503	0.026	0.004	(Esta tesis)
	0.32	–	–	(45)
	0.57	0.00	–	(37)
α -celulosa	0.83	–	–	teórico
Pulpa kraft blanqueada	0.80	–	–	(43)
Xilano	0.83	–	–	(43)
Extracto céreo	0.12	–	–	(43)
Ácido oleico	0.11	–	–	teórico

Al observar la tabla 4.20 se puede ver que la relación O/C de nuestro tejido crudo es semejante a la medida por otros autores para otros materiales de algodón natural. En todos los casos el valor del cociente es considerablemente más bajo que el valor teórico para la celulosa pura, e incluso que los valores medidos para otros materiales celulósicos (pulpa de celulosa) u otros polisacáridos no celulósicos (p. ej., xileno). Esta desviación tan significativa se explica teniendo en cuenta que la técnica XPS proporciona información analítica de unas pocas capas moleculares (1-5 nm) de la superficie de la fibra de algodón (cutícula-pared primaria), la cual, como ya se ha discutido previamente, es rica en impurezas de carácter no

sacárido, principalmente ceras, proteínas y pigmentos naturales, y posiblemente colas o aceites de ensimaje añadidos previamente a la etapa de tejeduría. Las ceras de algodón son un conjunto complejo de compuestos formado fundamentalmente por alcoholes primarios de hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos, grasas y aldehídos, eliminables por extracción con disolventes orgánicos apolares. Esto justifica que la razón O/C de una muestra de algodón crudo sea parecida a la encontrada en extractos de pulpa de celulosa ($O/C=0.12$) o a la teórica de un ácido graso como el ácido oleico ($O/C=0.11$).^{43,47}

Tabla 4.21. Abundancia relativa de especies hidrocarbonadas en la superficie de tejidos de algodón crudo, descrudado y de otras sustancias celulósicas y no celulósicas

Compuesto	C1 at%	C2 at%	C3 at%	C4 at%	Ref.
	C-C, C-H	C-OH, C-O	C=O, O-C-O	O=C-O	
Algodón crudo	64.2	17.6	13.8	4.4	Tesis
	77.0	16.0	4.5	2.4	(44)
	74.6	23.3	0.6	1.4	(37)
Algodón descrudado	28.0	48.7	17.0	6.3	Tesis
	60	32	8	–	(45)
α -celulosa	–	83.0	17.0	–	teórico
Pulpa kraft blanqueada	6	75	18	1	(43)
Xilano	5	67	24	4	(43)
Extracto céreo	93	5		2	(43)
Ácido oleico	94.0	–	–	6.0	teórico

El propósito del descrudado es la transformación de la fibra de algodón en un material hidrófilo, merced a la eliminación de una cantidad dada de material hidrófobo presente en la cutícula y la pared primaria. Adicionalmente se sabe que se elimina proteínas, cenizas y parte de carbohidratos no celulósicos (hemicelulosas y sustancias pécticas). En las muestras sometidas a descrudado se observa un aumento en la razón O/C , que es variable en función del procedimiento y condiciones particulares de descrudado (Tabla 4.20). En nuestro caso se obtiene un valor de 0.503. Este incremento es compatible con la eliminación de ceras, grasas, resinas y lubricantes. A pesar del incremento del contenido de oxígeno en las muestras, éste aún queda lejos del esperado para materiales celulósicos puros o mezclados con polisacáridos no celulósicos, lo que indica que la eliminación de los componentes hidrófobos es incompleta.⁴⁴⁻⁴⁶ De hecho, se ha demostrado que la extracción de materia orgánica de tejido descrudado lleva a incrementar aún más la razón O/C , sugiriendo así que se sigue eliminando ceras y grasas.³⁷

En lo que respecta a la distribución superficial de grupos funcionales carbonosos, la tabla 4.21 muestra un contenido próximo al 65 % de átomos de C no oxigenados para el tejido crudo, lejos de la distribución esperada para el material celulósico u otros heteropolisacáridos propios de las fibras naturales, cuya funcionalidad predominante es $C-OH$ ó $C-O$ (componente C2). Este dato es concordante con los resultados publicados por otros autores (Tabla 4.21), e indica la presencia de un alto contenido de compuestos formados por cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas. La

prominencia de la componente C1 no puede ser explicada por la existencia de contaminación fortuita (que usualmente no asciende a más de un 10-20%).⁴⁶ Así pues, debe atribuirse, en línea con la discusión del párrafo anterior, a la presencia predominante de ceras, grasas, resinas, aceites y material proteico en la capa más superficial de la fibra de algodón. Las diferencias más significativas entre el tejido de algodón crudo estudiado en la presente tesis y los analizados por otros autores estriban en la distribución de los grupos funcionales oxigenados, que presentan mayor variabilidad. Nuestras muestras crudas presentan un contenido parejo de grupos hidroxilo/éter (C2) y grupos doblemente enlazados a oxígeno (C3) y un porcentaje ligeramente más alto de grupos carboxílico y éster (C4). La relación C3/C2 (0.78) es muy superior a la teórica para la celulosa (C3/C2=0.2), los ácidos pécticos (C3/C2=0.25) y las hemicelulosas (xilano, C3/C2=0.36). Por tanto, los grupos C3 pueden provenir de compuestos de tipo aldehído característicos de la fracción cérea. Los grupos C4 pueden corresponder a triglicéridos y otros ésteres presentes en ceras, así como a hemicelulosas y pectinas.

En la figura 4.21 se puede observar que los enlaces de carbono no oxidado ($C-C$) ó ($C-H$) típico de compuestos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos disminuyen tras el descrudado del tejido, al tiempo que aumentan los carbono enlazado a un oxígeno ($C-O$) ó ($C-OH$) para convertirse en el grupo funcional predominante. La relación C2/C1 (1.72) crece respecto a la observada en el algodón crudo (0.27) y lo hace además de forma más acusada que en las muestras descrudadas analizadas por otros investigadores.⁴⁵ Aún así,

todavía es inferior a la hallada en pulpas blanqueadas de celulosa o en hemicelulosas. Este resultado confirma que el proceso de descrudado elimina los componentes hidrófobos de la superficie de la fibra de algodón, pero no lo hace de forma completa.

Por su parte, el porcentaje de grupos tipo C=O y éster/carboxílico aumenta ligeramente (Tabla 4.21). A pesar de este aumento, la razón C3/C2 disminuye de 0.78 a 0.35, lo que significa que la proporción de los grupos de C doblemente enlazados a O es menos importante en el conjunto de grupos funcionales oxigenados, aproximándose de hecho a la de polisacáridos no celulósicos (hemicelulosas y pectinas). De forma análoga, el cociente C4/C2 disminuye de 0.25 a 0.13, por lo que los grupos tipo O=C-O también pierden peso en el conjunto de grupos oxigenados. En lo que respecta al oxígeno, se observa que un tejido descrudado tiene una gran reducción de la componente a energía de ligadura más baja, mientras que la componente del oxígeno en grupos hidroxilo o éter se convierte en la dominante tras el descrudado. Esta modificación del espectro O1s es coherente con la importante disminución de la fracción mineral (Ca2p y Si2p, espectro general no mostrado) y con la disminución de las razones C3/C2 y C4/C2 observada en el espectro C1s.

4.6.1.2 Evolución de la composición superficial durante el blanqueo electrolítico

Mediante la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se ha examinado los cambios en la composición superficial de

las fibras de algodón producidos en función del tiempo durante un tratamiento de blanqueo electroquímico ‘in situ’ y un tratamiento ‘ex situ’ realizados en las mismas condiciones experimentales, es decir temperatura de 25° C, corrientes de 0.5 A, 1 L de volumen de electrolito y una concentración 0,34 M *NaCl*, con una relación de baño de 1/400 y un caudal de recirculación de 50 L/h. Los datos cuantitativos correspondientes a las relaciones *O/C*, *N/C* y *Si/C* se muestran en las tablas 4.22 y 4.23, junto con la relación *Cl/C*. Se presentan datos promediados de análisis realizados a las dos caras del tejido para ambos tipos de tratamiento.

Tabla 4.22. Composición elemental superficial de tejidos de algodón sometidos a tratamiento ‘in situ’ y una corriente de 0.5A.

Tiempo tratamiento (min)	O/C	N/C	Si/C	Cl/C
30	0.167	0.0085	0.015	0.0015
60	0.184	0.0094	0.009	0.0022
120	0.186	0.0101	0.010	0.0039
240	0.218	0.0060	0.012	0.0028
360	0.240	0.0059	0.025	0.0036
720	0.304	0.0042	0.018	0.0038

Tabla 4.23. Composición elemental superficial de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'ex situ' y una corriente de 0.5A.

Tiempo tratamiento (min)	O/C	N/C	Si/C	Cl/C
30	0.127	0.0069	0.0062	0.0029
60	0.138	0.0061	0.013	0.0041
120	0.147	0.000	0.027	0.0035
240	0.164	0.000	0.014	0.0040
360	0.183	0.0098	0.011	0.0052
720	0.261	0.0022	0.0097	0.0065

Los datos de las tablas anteriores muestran que el cociente O/C se incrementa con el tiempo en ambos tipos de tratamientos, lo que implica un incremento en el grado de oxidación de la superficie de la fibra. La figura 4.22 muestra la relación entre el cociente O/C y el tiempo para ambos tratamientos. En ella se aprecia que el cociente O/C alcanza valores mayores en los tratamientos 'in situ' que en los tratamientos 'ex situ', lo que sugiere que el primer tipo de configuración es más eficiente en la oxidación o eliminación de las impurezas de bajo contenido en oxígeno. No obstante, el mejor desempeño se produce fundamentalmente en las fases tempranas de la electrolisis. A partir de ese momento el incremento de la razón O/C experimenta una variación lineal como la observada en los tratamientos 'ex situ', y con una pendiente muy semejante.

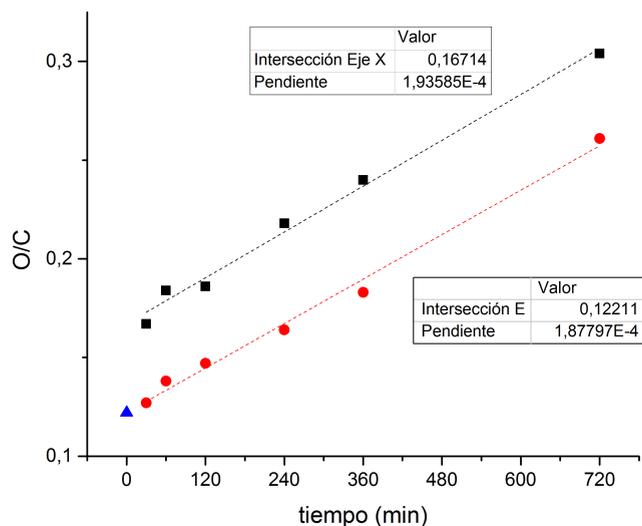


Figura 4.22. Representación de la relación O/C con respecto al tiempo para tratamientos 'in situ' (negro) y tratamientos 'ex situ' (rojo), se representa con un triángulo azul la relación O/C a tiempo cero.

En resumen, los resultados de la figura 4.22 indican que el blanqueo electrolítico de algodón mediante generación de cloro activo produce un aumento de los grupos oxigenados superficiales a velocidad constante (con constante de velocidad, $k_0 \sim 1.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), idéntica para los tratamientos 'ex situ' e 'in situ', a excepción de los estadios iniciales del proceso, en los en el tratamiento 'in situ' se observa un incremento brusco de la relación O/C. Recuérdese que en los tratamientos 'in situ' se producía también un cambio inicial más rápido del grado de blanco que en los tratamientos 'ex situ'. Esto parece apuntar a que el ascenso en la relación O/C en las primeras horas de la electrólisis está más relacionada con la eliminación o degradación de la materia coloreada, mientras que a tiempos más largos se corresponde con la eliminación de materia no coloreada o la oxidación de la propia celulosa. Más adelante se profundizará en

estos aspectos. También se ha de destacar que el valor máximo del cociente O/C es inferior al obtenido mediante descrudado, lo que significa que el tratamiento electroquímico de blanqueo produce un grado de oxidación neto de la fibra de algodón menor, aunque da un grado de blanco significativamente mayor.

Respecto a la composición de los elementos presentes a nivel de traza, se observa que, de modo general el proceso de blanqueo electroquímico contribuye a reducir el contenido en N y Si , por lo que se concluye que implica la eliminación de proteínas y sustancias orgánicas que contienen Si . El hecho de que haya disminuido la razón Si/C en los tratamientos apunta a que este elemento no proviene de una contaminación accidental, sino que en verdad forma parte de impurezas presentes en los tejidos crudos, posiblemente aceites de ensimaje de base siliconada. Finalmente, llama la atención la aparición de un pico débil centrado en 200 eV correspondiente al nivel electrónico $Cl2p$, que se puede asociar a átomos de Cl covalente en compuestos orgánicos. La relación Cl/C (Tablas 4.22 y 4.23) es muy pequeña, aunque se advierte un paulatino ascenso durante el tiempo de electrolisis y que es más importante en los tejidos tratados por medio de tratamientos 'ex situ'. Esto indica que durante el proceso de blanqueo se produce una leve cloración de las estructuras hidrocarbonadas superficiales de la fibra de algodón, posiblemente incluyendo la destrucción de algunos sistemas cromóforos por hidroxilación de insaturaciones (Capítulo 1, sección 3.1.1).

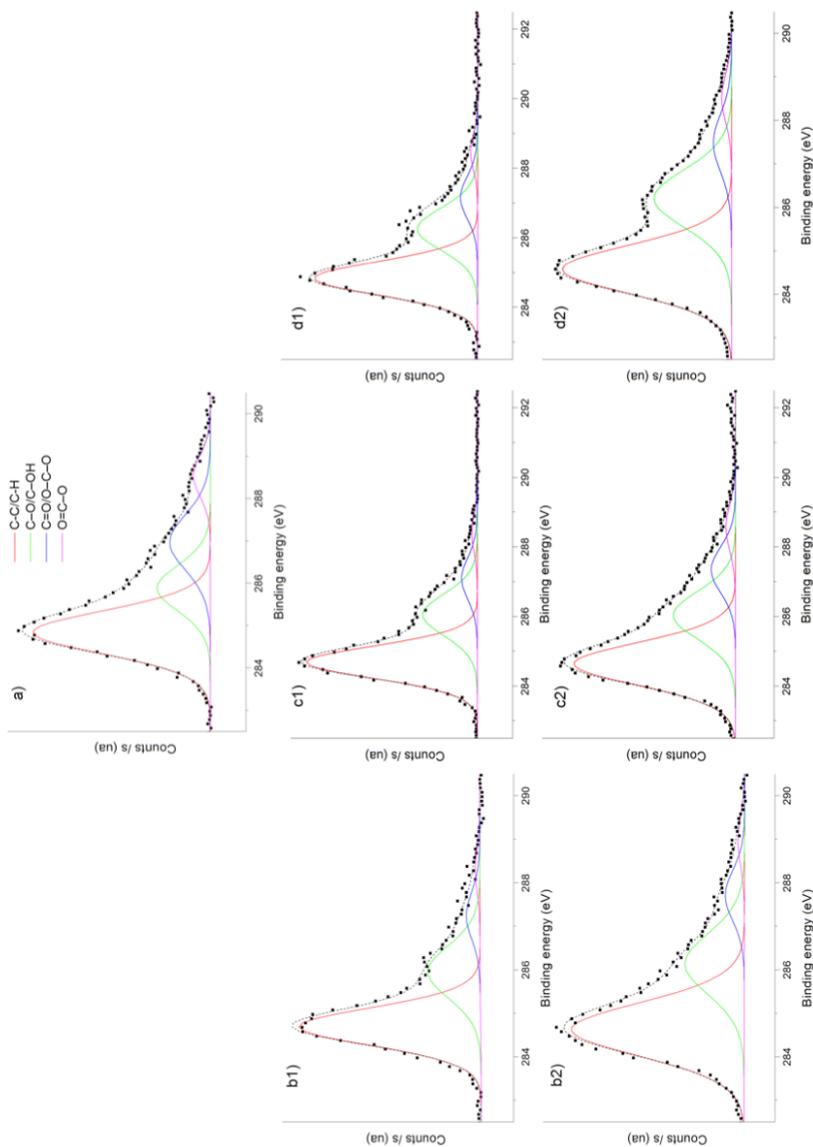


Figura 4.23. Espectro XPS deconvolucionado del pico del carbono C1s para tela cruda lavada (a), tela tras tratamiento 'in situ', corriente de 0.5A y tiempos de 2 horas (b1), 4 horas (c1) y 12 horas (d1), tela tras tratamiento 'ex situ', corriente de 0.5A y tiempos de 2 horas (b2), 4 horas (c2) y 12 horas (d2)

La figura 4.23 muestra los espectros de alta resolución del nivel C1s obtenidos para muestras de tejidos de algodón sometidas a tratamientos de blanqueo electroquímico ‘in situ’ y ‘ex situ’ en las mismas condiciones experimentales descritas más arriba. Sólo se muestran los espectros a algunos tiempos seleccionados. A partir de la deconvolución de esta serie de espectros se obtienen los datos cuantitativos correspondientes a la distribución relativa de grupos funcionales de C, que se resumen en las tablas 4.24 y 4.25.

Tabla 4. 24. Distribución relativa de especies hidrocarbonadas en la superficie de tejidos de algodón sometidos a tratamiento ‘in situ’ y una corriente de 0.5 A

Tiempo tratamiento (min)	C1 at%	C2 at%	C3 at%	C4 at%
	C-C, C-H	C-OH, C-O	C=O, O-C-O	O=C-O
30	70.3	18.2	8.4	3.0
60	60.3	27.1	9.2	3.4
120	67.3	24.9	5.6	2.3
240	60.9	28.6	8.2	2.3
360	64.9	25.1	7.6	2.4
720	57.7	31.4	8.2	2.7

Tabla 4.25. Distribución relativa de especies hidrocarbonadas en la superficie de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'ex situ' y una corriente de 0.5 A

Tiempo tratamiento (min)	C1 at%	C2 at%	C3 at%	C4 at%
	C-C, C-H	C-OH, C-O	C=O, O-C-O	O=C-O
30	78.9	14.9	4.1	2.2
60	77.5	16.7	4.2	1.6
120	64.8	25.8	7.0	2.4
240	60.0	26.2	9.9	3.9
360	60.8	24.7	10.8	3.7
720	57.6	31.6	7.5	3.3

A pesar de la diversidad de valores obtenidos en los porcentajes de los distintos estados de oxidación del carbono, se observan diversas tendencias:

- Los porcentajes obtenidos tanto para los tratamientos 'in situ' como en los tratamientos 'ex situ' son del mismo orden de magnitud.
- Se observa que la presencia de carbón no oxidado (C-C) ó (C-H) en el tejido disminuye conforme aumenta el tiempo del tratamiento.
- Se observa que la presencia de carbón con un oxígeno (C-O) ó (C-OH) en el tejido aumenta conforme aumenta el tiempo del tratamiento. En consonancia con la evolución del cociente O/C, este aumento se produce más rápidamente para el tratamiento 'in situ' en las primeras etapas de electrolisis. Ni

siquiera para los tratamientos más prolongados se consigue que este tipo de especies sean las predominantes, y su abundancia relativa es inferior a la encontrada en los tejidos descrudados.

- Como consecuencia del tratamiento de blanqueo electrolítico, se observa una disminución media de un 40-50 % en el contenido de C enlazado a dos átomos de O (C=O ó O-C-O) y del 35-40% en el C tipo carboxílico o éster (O=C-O) respecto a los valores del tejido crudo. Estos resultados también contrastan con la evolución de la distribución superficial de este tipo de grupos funcionales en los tejidos descrudados, en los que se aprecia un ligero aumento. No obstante, en todos los casos se produce una disminución de las razones C3/C2 y C4/C2 respecto al tejido crudo.

4.6.1.3 Relación entre la composición superficial y el grado de blanco.

En la figura 4.24 se compara la evolución del cociente O/C y del grado de blanco en función del tiempo durante tratamientos de blanqueo electrolíticos ‘in situ’ y ex situ’ realizados a 0.5 A en las condiciones experimentales descritas en los epígrafes anteriores.

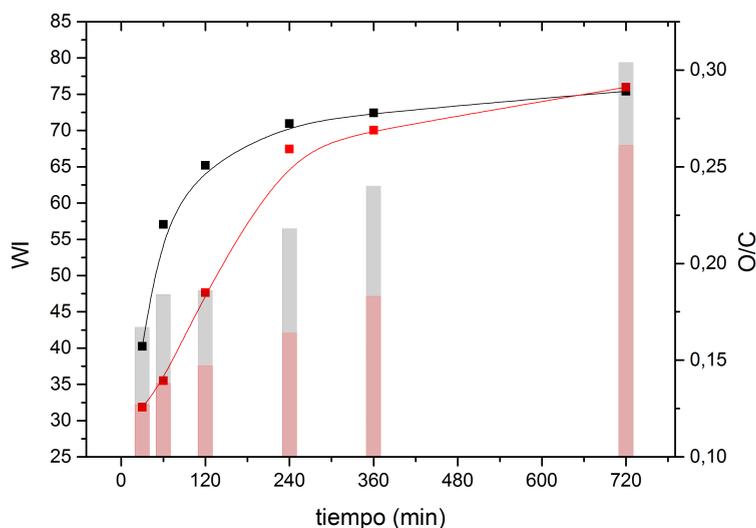


Figura 4.24. Influencia del tiempo del tratamiento en el contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y relación con el grado de blanco CIE (líneas). Corriente de 0.5A y tratamiento ‘in situ’ (negro) y tratamiento ‘ex situ’ (rojo)

Como se puede observar en dicha figura, tanto el cociente O/C como el grado de blanco experimentan un incremento con el tiempo de electrolisis. Sin embargo, el perfil de la evolución temporal y la tasa de cambio son muy diferentes para ambos parámetros, tanto en los tratamientos ‘in situ’ como los ‘ex situ’. El grado de blanco aumenta muy deprisa en las primeras etapas de la electrolisis, pero a tiempos largos se aproxima asintóticamente a un valor estacionario, semejante en ambos tipos de tratamiento. Por el contrario, la razón O/C aumenta a velocidad constante durante la mayor parte del tratamiento y además, la diferencia de valores observada entre el tratamiento ‘in situ’ y el ‘ex situ’ no tiende a cero a tiempos largos sino que se mantiene esencialmente constante en todo el proceso. Estas tendencias diferentes sugieren que no existe una relación directa o sencilla entre el grado de blanco y el contenido de oxígeno o

grado de oxidación, expresado mediante la relación O/C superficial. Este resultado está de acuerdo con los datos de otros autores, quienes observaron que la relación O/C superficial de un tejido de algodón blanqueado apenas se modifica al mancharlo con un pigmento modelo como la morina, mientras que el grado de blanco disminuye casi un 40 %.⁴⁵

Aunque de forma general el cociente O/C no parece estar únicamente relacionado con la destrucción de grupos cromóforos en la superficie de la fibra, el mayor crecimiento inicial del cociente O/C del tratamiento 'in situ' respecto al 'ex situ' es consistente con el mayor incremento en el grado de blanco que también se produce en este tipo de tratamientos comparados con los 'ex situ' (Fig. 4.24). Por ello, es posible que en las fases tempranas de la electrólisis el aumento en el contenido de oxígeno sí esté más asociado a la degradación/eliminación de materia coloreada.

4.6.1.4 Efecto de la temperatura.

En la tabla 4.26 se comparan los valores de composición elemental superficial (expresados en forma de cocientes respecto al contenido en C), así como la distribución relativa de funcionalidades de C para tejidos blanqueados por tratamientos electroquímicos 'ex situ' a diferentes temperaturas y tiempos de electrolisis de 2 horas, con una corriente de 0.5A, 1L de volumen de electrolito y una concentración 0,34 M NaCl, con una relación de baño de 1/400 y un caudal de recirculación de electrolito de 50 L/h.

Tabla 4.26. Composición elemental superficial de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'ex situ' de duración 120 minutos y una corriente de 0.5A y diferente temperatura.

T°	WI	O/C	N/C	Cl/C	Si/C	C1	C2	C3	C4
						at%	at%	at%	at%
						C-C, C-H	C-OH, C-O	C=O, O-C-O	O=C-O
25	48	0.147	0.000	0.004	0.027	64.8	25.8	7.0	2.4
45	56	0.174	0.000	0.003	0.014	52.7	26.0	15.3	6.0
65	77	0.270	0.000	0.007	0.029	55.2	32.0	8.8	4.0

Como se puede observar en la tabla anterior, al mismo tiempo de electrolisis tanto el cociente O/C como el grado de blanco experimentan un incremento con el aumento de la temperatura. Paralelamente, desciende la proporción de carbón no oxidado (C-C) ó (C-H) y aumenta el porcentaje de átomos de carbono oxidado, tanto de tipo (C-O) ó (C-OH) como (C=O) ó (O-C-O). En definitiva, estos datos demuestran que, a una corriente fija y un mismo tiempo de tratamiento, el aumento de la temperatura de electrolisis provoca una mayor extensión en el grado de oxidación de las fibras de algodón. En cambio, la temperatura no parece ser un factor decisivo en el contenido de los elementos traza (Si y Cl), que presenta cierta variabilidad pero se mantiene en el mismo orden de magnitud.

En la figura 4.25 se compara la evolución del ratio O/C y del grado de blanco frente al tiempo de electrólisis para un tejido de algodón crudo sometido a tratamiento 'ex situ' a 25° C y 45° C.

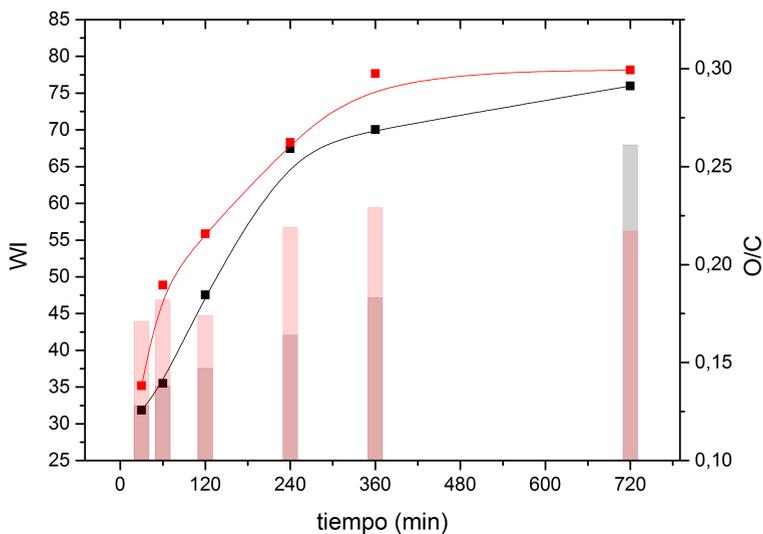


Figura 4.25. Influencia del tiempo del tratamiento en el contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y relación con el grado de blanco CIE (líneas). Corriente de 0,5A, tratamiento 'ex situ' y temperatura 25°C (negro) y 45°C (rojo)

Se observa que la relación O/C a 45° C aumenta con el tiempo de blanqueo y es notablemente mayor que la medida durante el proceso equivalente a 25 °C. En consonancia con estos resultados, los grados de blanco obtenidos a 45° C son superiores a los alcanzados a 25° C, si bien convergen a tiempos prolongados de electrolisis. De nuevo los diferentes perfiles de evolución temporal del cociente O/C y de WI revelan que la correlación entre ambos parámetros no es directa.

La tabla 4.27 compara la variación con el tiempo de electrólisis de la abundancia relativa de las funcionalidades del C1s a ambas temperaturas. De manera general, se observa que, a tiempos equivalentes, el incremento de temperatura hace que disminuya los enlaces C-C y C-H y genera un incremento en el porcentaje de átomos de C enlazados a O, especialmente los enlaces C-OH y C-O.

Tabla 4.27. Comparación de la variación con el tiempo de la abundancia relativa de grupos funcionales de C de un tejido de algodón sometido a tratamientos 'ex-situ' a 25° C y a 45° C.

tiempo (minutos)	C1 at%		C2 at%		C3 at%		C4 at%	
	C-C, C-H		C-OH, C-O		C=O, O-C-O		O=C-O	
	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C	25°C	45°C
60	77.5	71.6	16.7	21.5	4.2	5.1	1.6	1.8
120	64.8	52.7	25.8	26.0	7.0	15.3	2.4	6.1
240	60.0	59.3	26.2	27.3	9.9	9.5	3.9	3.9
360	60.8	45.8	24.7	33.1	10.8	15.1	3.7	6.0
720	57.6	32.1	31.6	46.9	7.5	16.1	3.3	4.9

4.6.1.5 Comparación con tejidos blanqueados por métodos químicos convencionales.

En la tabla 4.28 se resumen los datos correspondientes a las relaciones atómicas X/C para los elementos X=O, N, Si y Cl, así como la distribución relativa de especies de C1s, expresada en %, para las muestras de tejido sometidas a blanqueo convencional con lejía y H₂O₂. Los datos presentados son un promedio del análisis de las dos caras del tejido. A efectos comparativos se incluyen también los datos correspondientes a una muestra cruda lavada y otra descrudada.

Tabla 4.28. Resumen de relaciones atómicas de los tratamientos convencionales.

	O/C (%)	N/C (%)	Si/C (%)	Cl/C (%)
Tejido lavado	0.122	0.011	0.021	0.000
Tratamiento con lejía	0.269	0.006	0.003	0.002
Tratamiento con peróxido	0.493	0.006	0.004	0.000
Tejido descrudado	0.503	0.026	0.004	0.000

En la figura 4.26 se comparan los valores de grado de blanco y del cociente O/C medido por XPS de muestras de tejido de algodón crudo lavado, del tejido blanqueado mediante técnicas oxidativas convencionales (lejía y peróxido de hidrógeno) y tejido descrudado. Los procedimientos de blanqueo convencional y de descrudado están convenientemente descritos en el capítulo 3 sección 2.

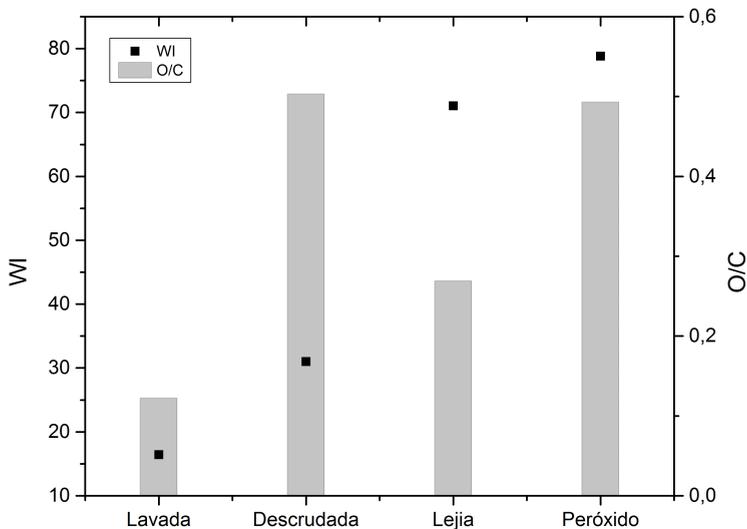


Figura 4.26. Contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y relación con el grado de blanco CIE (puntos) en tratamientos convencionales.

Los datos de dicha figura confirman la inexistencia de una correlación clara y directa entre el grado de blanco y el grado de oxidación superficial. Las dos muestras blanqueadas por técnicas convencionales presentan grados de blanco próximos pero una gran diferencia de cociente O/C. Por el contrario, el tejido descrudado tiene un cociente O/C cercano al algodón blanqueado con peróxido pero su grado de blanco es bajo. Llama la atención que los tratamientos que producen un alto contenido en oxígeno son aquellos que están acompañados por etapas térmicas a ebullición. Se concluye, pues, que la relación O/C es un parámetro útil para deducir el grado de oxidación y el tipo de compuestos predominantes en la superficie de la fibra de algodón expuesta al medio, pero no refleja con precisión el contenido de materia coloreada, ya que ésta supone un porcentaje minoritario de la materia hidrocarbonada celulósica y no celulósica.

Respecto a la evolución de los elementos presentes a nivel traza, se observa que los tratamientos convencionales también contribuyen a disminuir de forma importante el contenido en materia nitrogenada y en compuestos de Si. El tratamiento convencional con lejía también conlleva un pequeño porcentaje de cloración de la superficie del algodón.

***4.6.1.6 Composición superficial de tejidos
descrudados y blanqueados
electroquímicamente.***

La tabla 4.29 y la figura 4.27 muestra la evolución con el tiempo de electrolisis del cociente O/C y del grado de blanco de muestras descrudadas sometidas a blanqueo electrolítico posterior, mediante tratamiento ‘ex situ’ a 0.5 A y a temperaturas de 25 y 45° C. El resto de condiciones experimentales se mantiene igual a las especificadas en el apartado 4.6.1.4. Como ya se discutió en la sección 4.3.10, el grado de blanco alcanzado es superior en comparación con experimentos equivalentes realizados partiendo de telas crudas, pero el mayor incremento se produce en los primeros 240 min. Las muestras descrudadas blanqueadas a diferentes tiempos de electrolisis también contienen una cantidad de O muy superior a las muestras crudas blanqueadas a los mismos tiempos y en condiciones semejantes (Fig. 4.25). Sin embargo, los resultados demuestran que la mejora en el índice de blanco no conlleva un aumento de la relación O/C, sino más bien una cierta disminución. Esto se podría explicar si el proceso de blanqueo implica la disolución de material oxidado procedente de las fibras de algodón.

Tabla 4.29. Composición elemental superficial y grado de blanco de tejidos de algodón descrudados sometidos a tratamientos 'ex situ' de diferente duración y corriente aplicada de 0.5A y a diferente temperatura.

Tiempo tratamiento (min)	Temp. (°C)	WI	Δ WI	O/C (%)	N/C (%)	Si/C (%)	Cl/C (%)
60	25	66±1	35±1	0.469	0.030	0.005	0.004
120		74±1	43±1	0.453	0.011	0.005	0.004
240		77±1	46±1	0.443	0.008	0.007	0.003
30	45	64±2	33±1	0.463	0.026	0.005	0.002
60		74±1	43±1	0.374	0.012	0.004	0.004
120		80±1	49±1	0.404	0.000	0.002	0.002
240		83±1	52±1	0.446	0.004	0.003	0.002

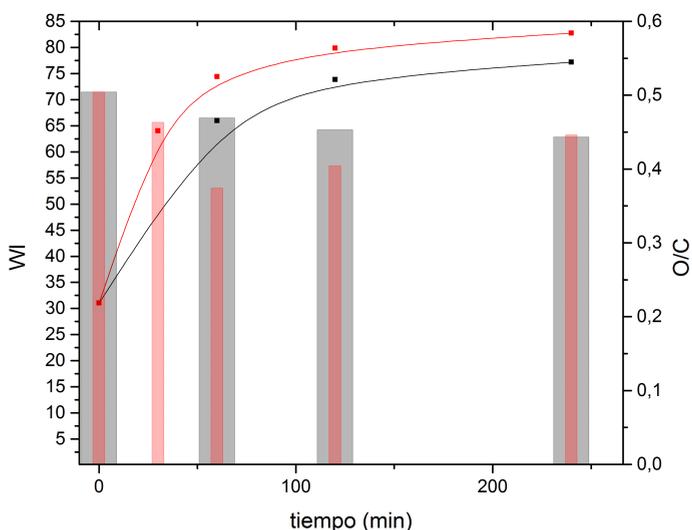


Figura 4.27. Influencia del tiempo del tratamiento en el contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y relación con el grado de blanco CIE (líneas), sobre tela descrudada. Corriente de 0.5A, tratamiento 'ex situ' y temperatura 25°C (negro) y 45°C (rojo)

En cuanto al contenido de N, Cl y Si, éstos se mantienen en niveles semejantes a los detectados durante el tratamiento electrolítico de los tejidos de algodón crudos.

4.6.2 Análisis mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR- ATR)

4.6.2.1 Bandas de absorción principales del algodón

Los espectros IR de sustratos celulósicos contienen gran cantidad de información sobre su estructura química, si bien la mayor parte de ella se encuentra oculta en bandas de absorción muy amplias, que contienen modos vibracionales característicos solapados o no resueltos. No obstante, existe en la literatura un amplio consenso en la asignación de la mayoría de las señales observadas en los espectros IR de algodón y otros materiales celulósicos nativos o regenerados.^{37,48-55} Las principales bandas de absorción observadas en el espectro IR del algodón se muestran en la tabla 4.30, junto con su asignación conforme a la bibliografía previa.

Tabla 4.30. Principales bandas de absorción FTIR y sus asignaciones para sustratos de algodón.

Banda de absorción (cm ⁻¹)	Asignación
3740	Tensión asimétrica OH, Agua, [48]
3560	Tensión OH, agua adsorbida débilmente enlazada [48,49]
3413	Enlace de hidrógeno intramolecular O2H ···O6 [48-50]
3330	Enlace de hidrógeno intramolecular O3H ···O5 [48-51]
3286	Enlace de hidrógeno intermolecular O6H ···O'3 [48-51]
2960	Tensión asimétrica CH ₂ OH (C6 celulosa) [37,49]
2940	Tensión CH grupos -CH ₃ [37,49]

2916	Tensión asimétrica $-\text{CH}_2-$
2897	Tensión CH celulosa
2850	Tensión simétrica $-\text{CH}_2-$
1727	Tensión enlace C=O en grupos éster, aldehídos o cetonas no conjugadas, [49,51-53]
1635	Deformación enlace O-H de agua absorbida [48,49,51,52]
1540	Deformación NH en aminas [53]; Def NH+ tensión CN amidas N-sustituidas [51,54].
1452	Deformación OH en el plano [49,51]; tijereteo $-\text{CH}_2-$ en anillos de pirano [49]; flexión CH en grupos metilo y metoxi [49] (polisacáridos no celulósicos)
1426	Tijereteo de CH_2 en C6 [49,51]
1363	Flexión CH en celulosa y hemicelulosa [51,52,55]
1334	Deformación OH en el plano [49]; aleteo CH_2 en celulosa y hemicelulosa [52]
1315	Balaceo de CH_2 en C6 [49,51,55]
1278	Deformación CH [49]
1205	Deformación OH en el plano [49]; estiramiento C-O en el anillo piranósico [51]
1160	Estiramiento anti-simétrico del enlace C-O-C [49,51]
1109	Estiramiento C-O y vibración de tensión anillo [49,51,52]
1054	Estiramiento C-O [49,51]
1030	
1001	Estiramiento C-O y vibración de tensión de anillo [49,51,52]
985	
895	Deformación CH anomérico, característico de C enlazado mediante unión β -O-glicosídico [49,51,52]

702	Balanceo CH ₂ en celulosa cristalina Iβ [49,51]
667	Flexión OH fuera del plano [49,51,52]

En la figura 4.28 se muestra un espectro de absorción IR representativo de una muestra de tejido de algodón crudo lavada y secada al ambiente, y se compara con el correspondiente a un tejido de algodón sometido a un proceso convencional de descrudado. El cristal empleado en el ensayo FTIR-ATR fue de diamante.

La región entre 3000-3700 cm⁻¹ comprende bandas características de las vibraciones de tensión OH. En dicha región se puede observar una banda débil y aguda a 3740 cm⁻¹ seguida de una banda intensa y ancha que cubre el rango comprendido entre 3600-3000 cm⁻¹. Esta banda principal está formada por un doblete localizado a 3330 y 3286 cm⁻¹, junto con un hombro débil a 3413 cm⁻¹. El doblete es característico de fibras de algodón maduras con una pared secundaria bien desarrollada,⁵³ mientras que las fibras que se encuentran en fase de elongación (y por tanto, con mayor prevalencia de componentes no celulósicos) presentan una banda de tensión de OH aún más ancha y con un solo máximo.

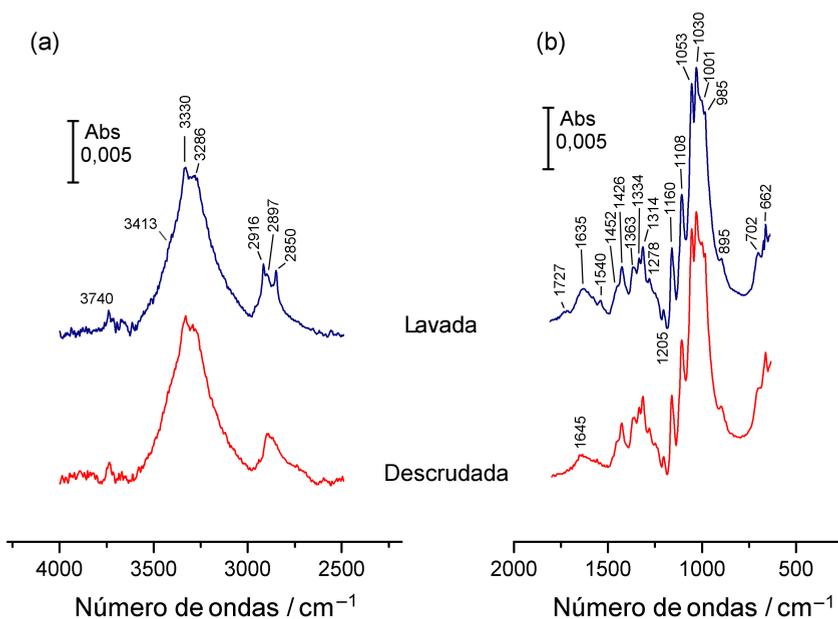


Figura 4.28. Espectro FTIR-ATR, con un cristal de diamante, de tejido del algodón crudo lavado (azul) y descrudado (rojo).

La banda a 3740 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión asimétrica de la molécula de agua libre,⁴⁸ mientras que la banda ancha contiene diversas contribuciones solapadas relacionadas con el estiramiento OH en diferentes tipos de enlace por puente de hidrógeno de la celulosa.^{48-51,55} Los grupos hidroxilo de los carbonos C2, C3 y C6 de los anillos de glucopiranososa participan en la formación de varios tipos de enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares, que son fuertemente dependientes de la estructura supramolecular de la celulosa.⁵⁵ Así, los modos de vibración comprendidos entre $3410\text{-}3455$, $3340\text{-}3375$ y $3230\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ han sido asociados a los enlaces intramoleculares $\text{O}2\text{H}\cdots\text{O}6$, intramoleculares $\text{O}3\text{H}\cdots\text{O}5$ e intermoleculares $\text{O}6\text{H}\cdots\text{O}'3$,⁴⁸⁻⁵¹ respectivamente, de la

celulosa I, que es la forma cristalina predominante en las fibras naturales.^{56,57} La figura 4.29 muestra un esquema de la disposición espacial de las cadenas de celulosa en la celda unidad monoclinica de la celulosa I (Fig. 4.29a), así como una representación del patrón de los enlaces de hidrógeno establecidos entre cadenas poliméricas adyacentes según el modelo de Gardner y Blackwell (Fig. 4.29b).⁵⁰ La banda ancha de enlace de hidrógeno de la celulosa puede enmascarar otras bandas de estiramiento de OH, tal como la correspondiente a agua adsorbida débilmente enlazada (3560 cm^{-1}),^{48,49} que es muy dependiente del contenido de humedad de la fibra.

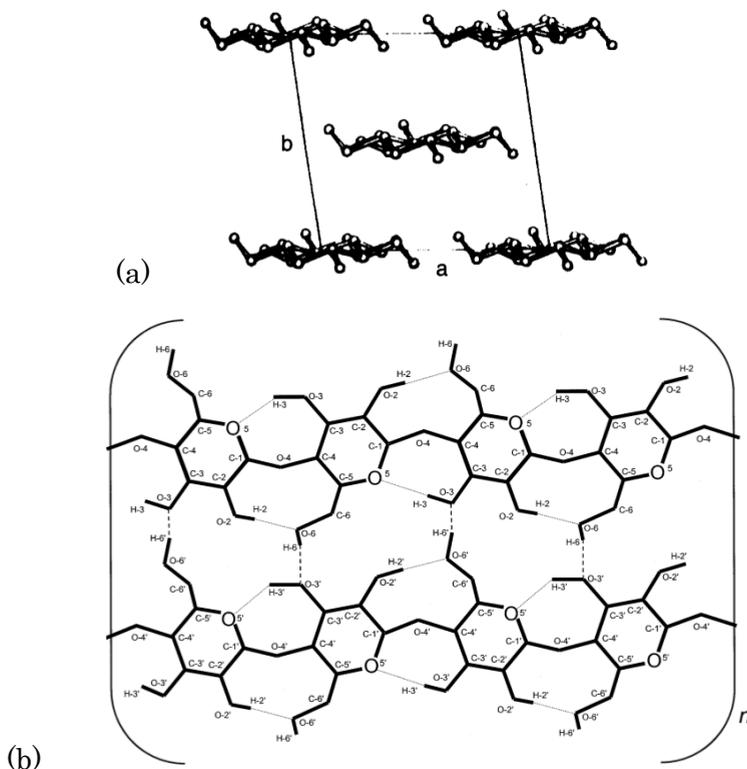


Figura 4.29. a) Cadenas de celulosa en celda unidad monoclinica de celulosa I, ⁵⁶ b) Disposición de los puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares en celulosa según el modelo de Gardner y Blackwell.⁵⁰

La región comprendida entre 2800-3000 cm^{-1} corresponde a vibraciones de tensión de grupos $\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$. En esta región el espectro IR-ATR del algodón crudo presenta una estructura con dos bandas agudas a 2916 y 2850 cm^{-1} y una intermedia menos prominente a 2897 cm^{-1} . La forma de esta banda es característica de espectros de fibras de algodón en fases tempranas de desarrollo.^{51,53} También se ha observado en fibras maduras siempre que sean analizadas mediante ATR-FTIR,^{51,58} mientras que los espectros de transmisión IR de fibras maduras de algodón nativo presentan una banda de tensión CH dominada por la vibración centrada a ~ 2900 cm^{-1} .^{48,50,53,58} Por ello, las bandas a 2916 y 2850 cm^{-1} se han asociado con las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) de cadenas alquílicas largas presentes en ceras y grasas,^{37,58} así como en otras moléculas como proteínas, pectinas e incluso hemicelulosas,^{51,55} que forman parte de las impurezas insolubles de la cutícula y la pared primaria de la fibra. Por el contrario, la banda centrada a 2900 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento CH de la celulosa.^{50,53} Así, los picos agudos de tensión CH_2 sólo se disciernen adecuadamente cuando la proporción de los componentes no celulósicos respecto a la celulosa es inusualmente grande, como en el caso de fibras inmaduras en las que aún no se ha desarrollado suficientemente la pared secundaria o cuando únicamente se examina las capas más superficiales de la muestra, como sucede con la técnica FTIR-ATR ($\sim 0.75\text{-}5$ μm)

De acuerdo con lo observado por Chung y col.,⁵⁸ las bandas metilénicas desaparecen por completo en el espectro IR del algodón

descrudado, lo que confirma su relación con impurezas no celulósicas situadas en la región más externa de la fibra, las cuales son eliminadas en su mayor parte durante el proceso. Sin embargo, el descrudado no produce ninguna alteración significativa, ni cualitativa ni cuantitativa, de la banda de estiramiento OH enlazado por puente de hidrógeno.

Entre 1800 y 1500 cm^{-1} (Fig. 4.28b) destaca la banda ancha centrada entre 1630-1635 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de deformación OH del agua adsorbida,^{48,49,51,52} ya que se ha demostrado que se intensifica notoriamente cuando aumenta el grado de humidificación de la celulosa.⁵² En el espectro del algodón crudo, la banda de agua adsorbida está flanqueada por dos picos débiles a 1727 y 1540 cm^{-1} . La banda a 1727 cm^{-1} se encuentra en la región correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=O. En particular, se ha asignado a aldehídos o cetonas no conjugadas o bien a grupos éster, frecuentemente en moléculas de carbohidratos,^{49,53} aunque también es compatible con la frecuencia de ésteres de ácidos grasos.⁵⁹ Los grupos éster pueden pertenecer a materia péctica (ésteres metílicos o acílicos de ácido galacturónico), hemicelulosas (ácido glucurónico esterificado)^{51,52} o grasas (triglicéridos). Otros autores^{51,53} han demostrado que esta banda es mucho más intensa en fibras de algodón en las primeras etapas de desarrollo, es decir, cuando la fracción de material no celulósico es más importante, lo que está en consonancia con la asignación anterior. La banda a 1540 cm^{-1} , puede asociarse con la deformación de aminas primarias y secundarias⁵³ o

bien con la presencia de amidas N-sustituidas,⁵¹ que suelen presentar una banda intensa alrededor de 1550 cm^{-1} ,⁵⁴ como consecuencia de la interacción de deformación NH en el plano con la tensión C–N. Las correspondientes bandas de estiramiento N–H se encontrarían enmascaradas por la banda de absorción de OH enlazada por hidrógeno, mientras que la banda C=O característica del aminoácido ($1605\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$) o de la amida ($1630\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$) podría estar oculta por la banda de deformación de agua adsorbida. En cualquier caso, parece razonable atribuir el pico a 1540 cm^{-1} a la presencia de material proteico (aminoácidos, proteínas...) en el algodón crudo. El procedimiento de descrudado implica la eliminación de estas señales de material no celulósico, junto con un desplazamiento de la banda de agua adsorbida hacia frecuencias ligeramente más altas.

La región de números de onda por debajo de 1500 cm^{-1} contiene una gran cantidad de bandas de absorción. La mayor parte de la información espectral está relacionada con las vibraciones de esqueleto de la celulosa y constituye por ello una huella dactilar de este tipo de material. La asignación aceptada para este conjunto de bandas se detalla en la tabla 4.30. De forma resumida, entre 1315 y 1452 cm^{-1} se sitúan diferentes bandas de flexión CH (tijereteo, balanceo y aleteo) y de deformación de OH en el plano. También se encuentran en esta región bandas de flexión $\text{–CH}_2\text{–}$ de anillos piranósicos y deformaciones CH en grupos metoxi, propios de pectinas y hemicelulosas. El conjunto de bandas que forman el pico prominente centrado a 1030 cm^{-1} corresponde a vibraciones de

grupos C–O–C, tanto en anillo como de enlaces glicosídicos en celulosa, pectinas y hemicelulosas, vibraciones de anillo (C–C) y del enlace C–O. La banda a 895 cm^{-1} se ha asignado a la deformación CH del carbono C₁ en anómeros β, es decir, en cadenas enlazadas por uniones β-glicosídicas. Por último, las bandas a 702 y $660\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ se han asociado al balanceo CH₂ del C6 característico del alomorfo I_p de la celulosa y a la deformación C–OH fuera del plano, respectivamente.

Todas las bandas situadas por debajo de 1500 cm^{-1} son prácticamente insensibles al contenido de humedad de la celulosa.^{37,48} Además, no sufren ninguna modificación sustancial en los procesos de modificación del algodón tales como el descrudado (Fig. 4.28b) o las operaciones de blanqueo que se analizarán a continuación. Probablemente esto se debe a que, en esta región de longitudes de onda, la onda evanescente penetra lo suficiente en la fibra como para que el espectro IR refleje únicamente las características de la celulosa y sea poco sensible a los cambios en los componentes minoritarios más superficiales. Por esta razón, la banda prominente centrada a 1030 cm^{-1} se ha escogido como referencia en la normalización de los espectros que se muestran en el apartado siguiente, con el fin de realizar una adecuada comparación cuantitativa.

4.6.2.2 Variación del espectro de absorción en tejidos modificados por blanqueo electrolítico

En las figuras 4.30 y 4.31 se muestra la evolución con el tiempo del espectro de absorción ATR-FTIR de un tejido de algodón crudo sometido a un proceso de blanqueo electrolítico 'in situ', utilizando una corriente de electrólisis de 0.5 A, con un volumen del baño de 1 L de disolución *NaCl* 0.34 M y una relación de baño de 1/400. Se trabajó a temperatura de 25° C y con un caudal de recirculación de 50 L/h. Únicamente se representan las regiones espectrales comprendidas entre 3700-2750 cm^{-1} (estiramiento OH y CH) y 1800-1500 cm^{-1} (estiramiento C=O, amida y agua adsorbida), puesto que en el resto de frecuencias los espectros IR no evidencian diferencias significativas.

En la región correspondiente a la vibración de tensión de OH asociada al sistema de enlace de hidrógeno de la celulosa (Fig. 4.30), no se distingue ninguna modificación destacable como consecuencia del proceso de blanqueo electroquímico. No hay ninguna variación significativa en la intensidad relativa de las bandas correspondientes a los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares de la estructura de la celulosa (3400, 3330 y 3286 cm^{-1}). Así mismo, la intensidad integrada de la banda se mantiene aproximadamente constante durante todo el tratamiento (Fig. 4.32a), con valores semejantes también para la tela cruda y descrudada. La dispersión observada en los valores de absorbancia puede atribuirse a las pequeñas variaciones en el contenido de humedad de las muestras.

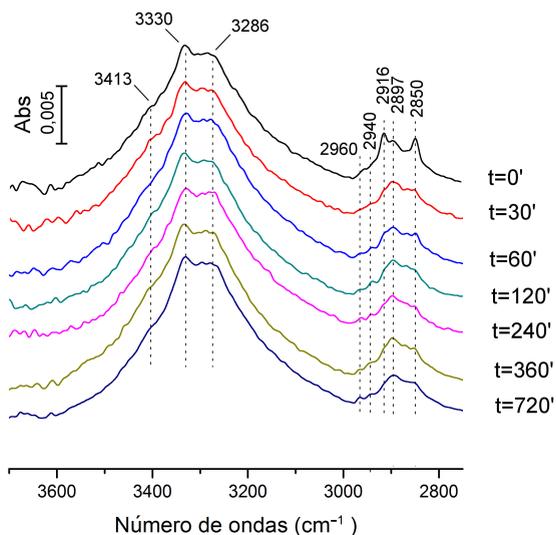


Figura 4.30. Espectros FTIR-ATR, con cristal de diamante, de tejido crudo y de tejidos blanqueados electroquímicamente, a los que se le ha aplicado una corriente de 0.5A, durante diferentes tiempos, con un volumen del baño de 1 L y la relación de baño de 1/400, temperatura de 25 °C y caudal de recirculación de 50 L/h.

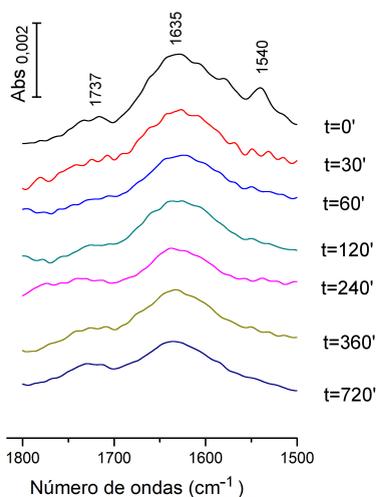


Figura 4.31. Espectros FTIR-ATR , con cristal de diamante, de tejido crudo y tejidos blanqueados electroquímicamente, a los que se les ha aplicado una corriente de 0.5A, durante diferentes tiempos, con un volumen del baño de 1 L y la relación de baño de 1/400, temperatura de 25 °C y caudal de recirculación de 50 L/h.

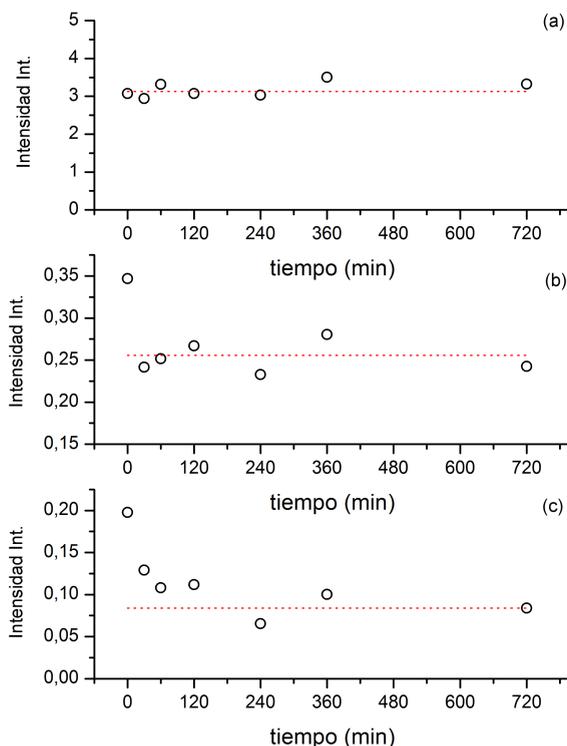


Figura 4.32. Variación de la intensidad integrada con el tiempo de electrolisis durante un tratamiento de blanqueo ‘in situ’: (a) Banda OH enlazada por puente de hidrógeno, b) banda 3000-2750 cm^{-1} y c) banda 1635 cm^{-1} . Corriente 0.5 A, relación de baño de 1/400, 1 L NaCl 0.34 M, temperatura de 25 °C y caudal de recirculación de 50 L/h.

En cambio, en la región situada entre 3000-2750 cm^{-1} (Fig. 4.30) es notoria la disminución de las señales a 2916 y 2850 cm^{-1} con el tiempo de tratamiento, mientras que la banda a 2897 cm^{-1} permanece inalterada y se convierte en la prevalente. Al mismo tiempo se observa que la intensidad integrada del espectro en la región de frecuencias de estiramiento CH también sufre una caída (Fig. 4.32b). Otras bandas menores que pueden discernirse como hombros débiles en el espectro del algodón crudo son las localizadas a

2960 y 2940 cm^{-1} . Estas bandas débiles han sido descritas en la bibliografía y se han asignado a los modos de tensión CH asimétrica en los grupos CH_2OH (C6 de la celulosa) y grupos $-\text{CH}_3$, respectivamente.^{37,49} En las muestras sometidas a blanqueo electroquímico la banda a 2960 cm^{-1} se aprecia con mayor nitidez en el transcurso del proceso, a pesar de la disminución general de la absorbancia observada en esta región. Sin embargo, la banda a 2940 cm^{-1} se incrementa en las primeras fases del blanqueo para disminuir de nuevo a tiempos más largos. En el algodón descrudado, por el contrario, la banda relacionada con los grupos metilo es completamente eliminada (Fig. 4.29a).

Estos resultados sugieren que el procedimiento de blanqueo electrolítico con cloro activo conlleva la eliminación/transformación de compuestos presentes en ceras y grasas (hidrocarburos, alcoholes y aldehídos alifáticos de cadena larga) de la región más externa de la fibra de algodón. La desaparición de este tipo de sustancias es muy acusada en los primeros 30 min del proceso y se produce con más lentitud en los instantes posteriores, en paralelo con la evolución de la intensidad integrada de la región 3000-2750 cm^{-1} (Fig. 4.32b). No obstante, su eliminación no es tan completa como en el algodón descrudado, que no presenta vestigio alguno de las bandas a 2916 y 2850 cm^{-1} (Fig. 4.28a).

El incremento de la banda a 2960 cm^{-1} es probablemente debido a que la eliminación parcial de sustancias alifáticas deja expuesta mayor cantidad de material celulósico en superficie. La evolución de

la banda a 2940 cm^{-1} se podría explicar si se asocia al $-\text{CH}_3$ de los grupos metil y acil-éster comunes en la estructura de sustancias pécticas y hemicelulosas. En las fases iniciales de la electrólisis, la eliminación de la fracción de grasas y ceras hace que aumente la concentración relativa superficial de estos componentes y la banda crece. Cuando la electrólisis se prolonga, estos carbohidratos son parcialmente eliminados y la banda vuelve a disminuir. El espectro IR del algodón descrudado no presenta banda a 2940 cm^{-1} , lo que de nuevo revela que es más eficiente en la eliminación de sustancias no celulósicas.

El tratamiento de blanqueo electrolítico también produce una modificación apreciable en el espectro de absorción en la región $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4.31). En primer lugar, la banda a 1540 cm^{-1} asociada a grupos amida desaparece en los primeros estadios de la electrolisis, lo que sugiere una eliminación efectiva de sustancias proteicas. En cambio la banda a 1730 cm^{-1} , asignada a grupos éster, disminuye, posiblemente como consecuencia de la eliminación de ésteres de ácidos grasos, pero sigue siendo discernible al final de la electrolisis puesto que la eliminación de sustancias pécticas y hemicelulosas es menos efectiva. La variación de intensidad de esta banda de absorción concuerda con la disminución de la componente $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ del pico de fotoemisión $\text{C}1s$ que presentan los tejidos sometidos a tratamiento de blanqueo electrolítico (Tabla 4.24). En paralelo a estos cambios, la banda a 1635 cm^{-1} experimenta una disminución importante de su intensidad (Fig. 4.32c). Las muestras sometidas a descrudado alcalino no presentan bandas de $\text{C}=\text{O}$ ni de deformación

NH en amidas, por lo que la eliminación de sustancias que contienen estos grupos funcionales es más completa.

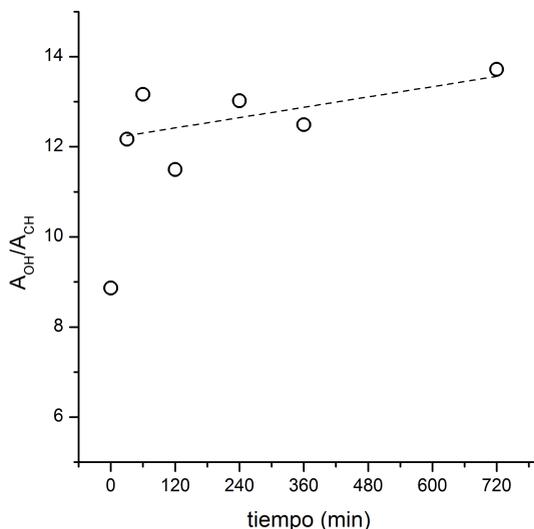


Figura 4.33. Variación del cociente entre las intensidades de las bandas de tensión OH y CH con el tiempo de electrólisis en el proceso de blanqueo mediante tratamiento 'ex situ'. Corriente 0.5 A.

En la figura 4.33 se hace un análisis de la variación del cociente entre las intensidades de las bandas de tensión OH y CH, A_{OH}/A_{CH} , con el tiempo de electrólisis durante el proceso de blanqueo. Este cociente se puede considerar como una medida de la concentración de grupos OH relativa al esqueleto hidrocarbonado del algodón y, en cierto modo, como un índice que cuantifica el grado de modificación superficial experimentado por la fibra. En dicha gráfica se puede comprobar que el cambio más acusado detectado por la técnica FTIR-ATR se produce en las fases tempranas de la electrólisis, y después la modificación se produce de forma más suave y aproximadamente lineal. La variación del índice A_{OH}/A_{CH} mantiene algunas similitudes con la variación del cociente O/C determinado mediante XPS (Fig.

4.22), el cual exhibía también un acusado incremento inicial y un aumento posterior lineal y más suave para muestras de algodón blanqueadas en las mismas condiciones.

Los resultados cualitativos y cuantitativos descritos en este apartado indican que las modificaciones superficiales identificadas mediante FTIR, al igual que lo sucedido con la técnica XPS, no guardan una relación directa con la variación del grado de blanco, pues éste continua aumentando de manera significativa durante el transcurso del blanqueo electrolítico mientras los espectros IR apenas varían. Así pues, la espectroscopia FTIR-ATR no es capaz de monitorizar adecuadamente los cambios de los pigmentos y sustancias responsables del color del algodón nativo, que deben encontrarse en una concentración relativa demasiado baja respecto a los constituyentes principales de las fibras de algodón.

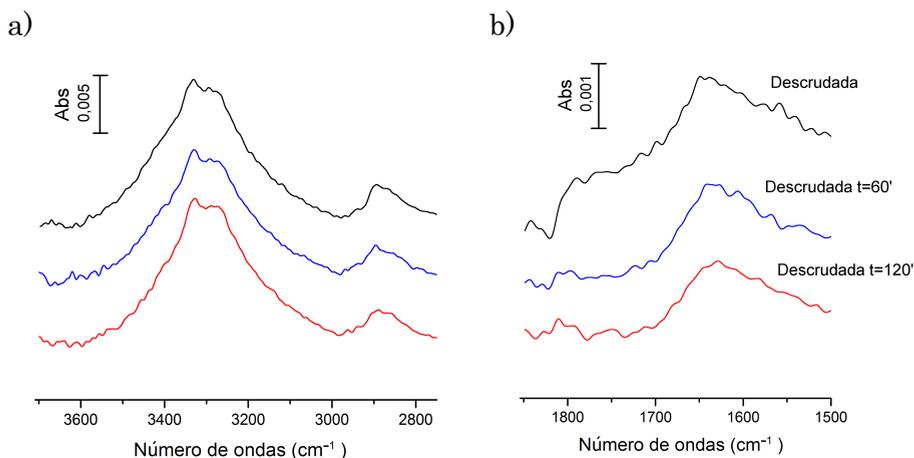


Figura 4. 34. Espectros FTIR-ATR, con cristal de diamante, de algodón descrudado sometido a un proceso de blanqueo electroquímico

Esta conclusión está corroborada por el análisis de los espectros FTIR-ATR de algodón descrudado sometido a un proceso de blanqueo electroquímico (Fig 4.34), bajo las mismas condiciones que las descritas arriba. Se observa que el espectro de absorción de las muestras blanqueadas electroquímicamente no experimenta ninguna variación significativa, mientras que el grado de blanco (ver sección 4.3.10) aumenta de forma notable respecto a la tela descrudada. Este comportamiento es comparable al observado mediante XPS, que también reveló pequeñas modificaciones en la relación O/C de las telas descrudadas sometidas a electrólisis, mientras que el índice de blanco sí experimenta una variación significativa (sección 4.6.1.6).

4.6.2.3 Espectro de absorción de tejidos blanqueados por métodos químicos convencionales

En la figura 4.35 se comparan los espectros de absorción IR de un tejido de algodón crudo (línea color negro), un tejido blanqueado con tratamiento convencional por medio de lejía (línea color azul) y un tejido blanqueado con tratamiento convencional por medio de peróxido de hidrógeno (línea color rojo).

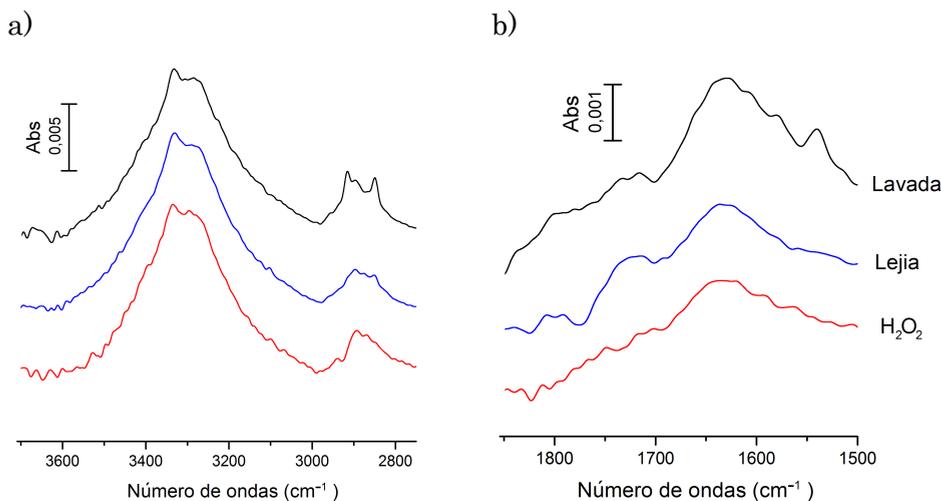


Figura 4.35. Espectros FTIR-ATR, con cristal de diamante, de un tejido crudo (línea negra), un tejido blanqueado con tratamiento convencional por medio de lejía (línea azul) y tejido blanqueado con tratamiento convencional por medio de peróxido de hidrógeno (línea roja)

Como se puede apreciar en la figura 4.35a, los tratamientos químicos de blanqueo tampoco producen ninguna modificación relevante en la absorción de estiramiento del OH enlazado por puentes de hidrógeno. En cambio, sí afectan a la región de frecuencias de la vibración de tensión CH ($3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, Fig. 4.35a) y de vibración C=O y deformación NH ($1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, Fig. 4.35b). De modo semejante a como sucede durante el blanqueo electroquímico, el blanqueo con hipoclorito sódico produce una desaparición parcial de las bandas de metileno a 2916 y 2850 cm^{-1} y total de la banda a 1540 cm^{-1} . De igual forma, disminuye la intensidad de la banda a 1635 cm^{-1} y sobrevive la asociada al carbonilo de grupos éster. Por el contrario, el blanqueo con peróxido implica la eliminación total de las impurezas asociadas a las bandas a 2916 y 2850 cm^{-1} , y de las bandas de carbonilo a 1730

y amida a 1540 cm^{-1} , dando lugar a un espectro de absorción IR muy parecido al de un tejido descrudado. Desde el punto de vista cuantitativo, los índices $A_{\text{OH}}/A_{\text{CH}}$ estimados para los tejidos blanqueados con hipoclorito y con peróxido de hidrógeno son de 13.9 y 14.0 respectivamente, semejantes a los obtenidos para los tejidos blanqueados electroquímicamente (entre 13-14, Fig. 4.33) y algo superiores a los de una tela descrudada (12.2). En contraste con estas similitudes, el grado de blanco de los tejidos descrudados es mucho menor que el de los tejidos blanqueados.

4.6.3 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología de la superficie del algodón se ha examinado mediante SEM para muestras crudas y para muestras sometidas a diferentes tratamientos, tanto de blanqueo electroquímico como convencionales, con el fin de determinar si dichos procesos implican cambios en la topología de las fibras.

Los tejidos de algodón, al ser muestras no conductoras se tienen que recubrir con una película delgada de oro para obtener una mayor resolución y así observar la muestra con mayor nitidez y a mayores aumentos.

A continuación se muestran imágenes SEM para un tejido de algodón crudo.

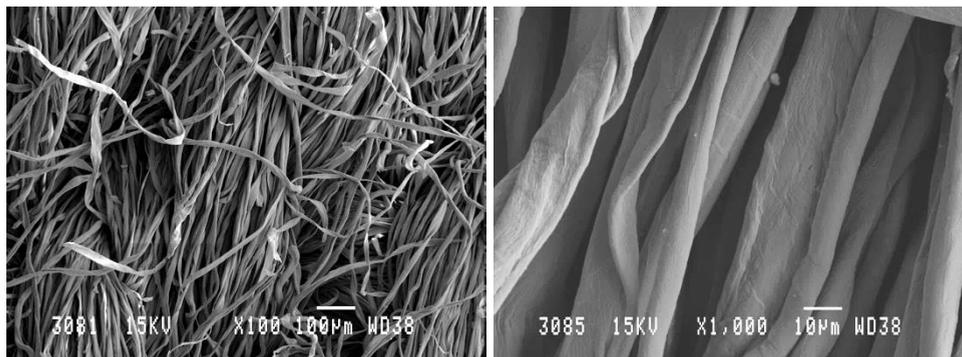


Figura 4.36. Tejido del algodón crudo lavado, magnificación x100 (izquierda), x1000 (derecha)

El tejido crudo está formado por haces de fibras con forma de cintas planas retorcidas, típica de fibras maduras deshidratadas. Las torsiones o convoluciones de la fibra sufren inversiones de dirección periódicas a lo largo del eje longitudinal. Esta forma está bien documentada y se adopta al colapsar las fibras cilíndricas vivas (hidratadas) cuando pierden los fluidos encerrados en el lumen y las moléculas de agua entre cadenas de celulosa.⁶⁰ Como consecuencia de ello, las cadenas de celulosa de la pared secundaria se acercan y establecen una red de enlaces de hidrógeno intermolecular, que hace que las microfibrillas se empaqueten más densamente. Las capas externas de la fibra (cutícula y pared primaria) no tienen esa capacidad de encogimiento y, al amoldarse a la nueva organización espacial del núcleo de la fibra, se arrugan y provocan la torsión.⁶⁰

La superficie de la fibra presenta cierta rugosidad, que es el reflejo de la red de microfibrillas orientadas al azar de la pared primaria embebida en una mezcla de ceras, grasas, proteínas, pectinas y otro material no celulósico.⁴¹ Esta capa protectora oculta la visión de la

estructura fibrilar paralela y en espiral característica de la celulosa en la pared secundaria.

En la figura 4.37 se muestran las imágenes SEM x1000 de tejidos de algodón sometidos a procesos de blanqueo electroquímico de dos horas de duración, bajo diferentes condiciones de operación. A efectos comparativos se incluyen las imágenes de muestras blanqueadas químicamente con hipoclorito o sometidas a descrudado alcalino.

Se puede comprobar que ninguno de los tratamientos produce un adelgazamiento importante de las fibras, ni alteración significativa alguna de la forma de cinta retorcida. Sí se advierte un cierto aumento de la rugosidad superficial respecto a la imagen del tejido crudo. Este resultado puede ser consecuencia de la eliminación de parcial de los componentes hidrófobos y no celulósicos de la cutícula y de la pared primaria, evidenciado por los estudios XPS y FTIR-ATR, que dejan más al descubierto la estructura fibrosa desordenada de las partes más internas de la pared primaria. En el caso del descrudado alcalino, se comprobó que la eliminación de este material es más completa y, probablemente por esa razón, en este caso incluso llega a distinguirse la estructura fibrilar más ordenada, paralela y en espiral y con inversión de dirección propia de la pared celular secundaria.

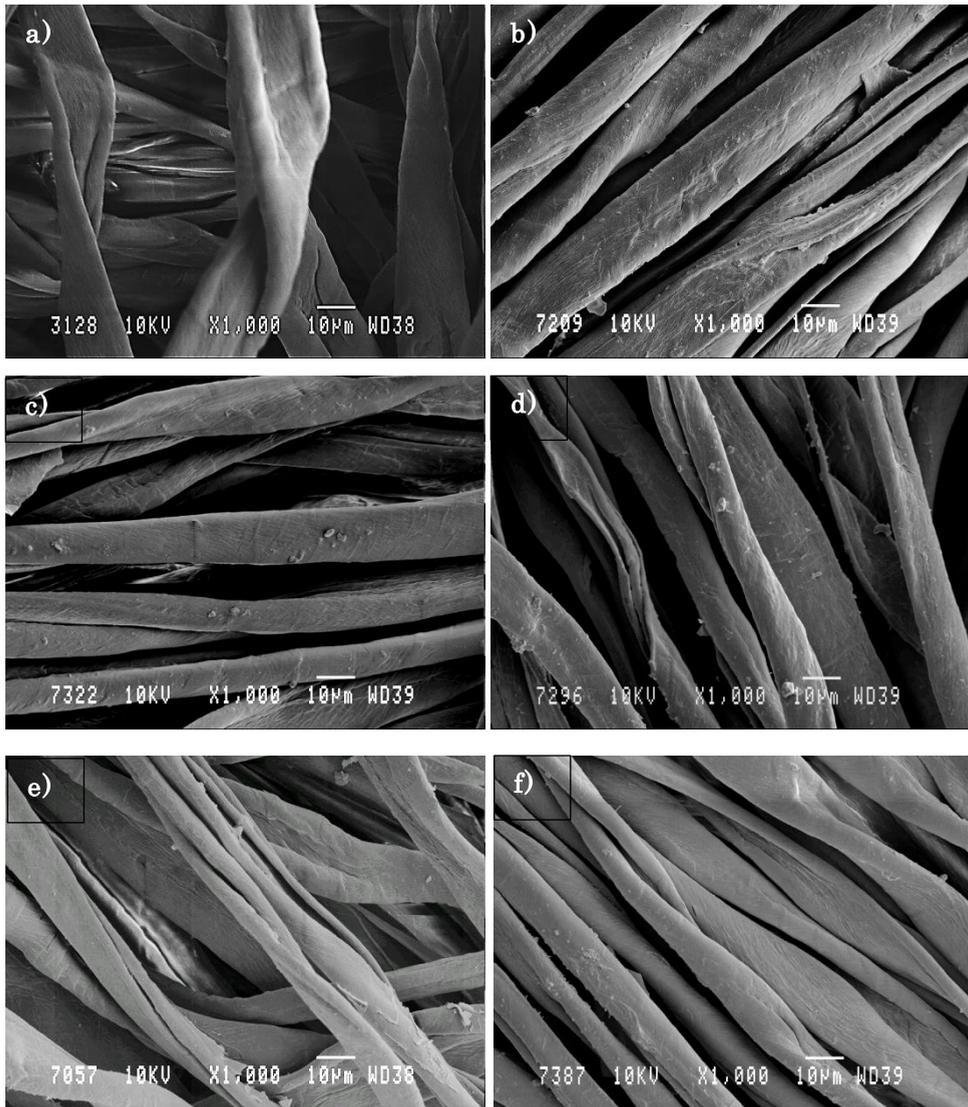


Figura 4.37. Tejido tratado mediante (a) tratamiento 'in situ', $I=0.5A$, $25^{\circ}C$, 120 min, (b) tratamiento 'ex situ', $I=0.5 A$, $25^{\circ}C$, 120 min, (c) igual a (b) en presencia de humectante, (d) igual a (b) a $65^{\circ}C$, (e) blanqueo químico con lejía, $25^{\circ}C$, 120 min y (f) descrudado alcalino

4.7 Resistencia física de los tejidos

Los fenómenos de oxidación en los tejidos involucrados en el proceso de blanqueamiento afectan a la resistencia mecánica de los mismos.⁶¹ Así pues, la resistencia mecánica final del tejido de algodón es un parámetro adicional que va a determinar la adecuación y viabilidad técnica de un determinado tratamiento para el blanqueo.

A la hora de determinar las propiedades mecánicas de un tejido hay que considerar tanto sus características macroestructurales como microestructurales. En los tejidos de calada, que se obtienen por el cruzamiento de dos series de hilos textiles: una longitudinal denominada urdimbre, y otra transversal denominada trama (Capítulo 1, sección 1.7), las características macroestructurales hacen referencia al conjunto textil, donde cobra importancia los diferentes enlaces entre trama y urdimbre que se puedan realizar. En cambio, en la escala microestructural los factores estructurales importantes para determinar las propiedades mecánicas de las fibras son el grado de polimerización, la cristalinidad, el grado de orientación de las microfibrillas respecto al eje de las fibras, el tamaño, la forma y la disposición de las microfibrillas en la fibra, entre otras. La resistencia a tracción de las fibras de celulosa aumentan con el grado de polimerización, cristalinidad y grado de orientación.⁶²

Para evaluar la resistencia física de los tejidos, en esta tesis se han llevado a cabo ensayos de tracción tanto de los tejidos como de los hilos, así como medidas para determinar el grado de polimerización de las fibras.

El procedimiento seguido para realizar los ensayos de tracción de los tejidos se basó en la norma UNE- EN ISO 13934-1 “Textiles Propiedades de los tejidos frente a la tracción. Parte 1: Determinación de la fuerza máxima y del alargamiento a la fuerza máxima por el método de la tira”. Sólo se pudo hacer el ensayo de una única muestra para los tejidos tratados y 5 muestras en el caso de tejidos algodón crudo, descrudado y blanqueado mediante tratamientos convencionales con lejía y peróxido de hidrógeno. En el caso de la evaluación de la tracción en los hilos, se utilizó como referencia la norma ASTM D5035-06 Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method). Tal y como se describe en la sección 3.2.2 del capítulo 3, los valores obtenidos son el promedio de cinco réplicas de diferentes especímenes de la misma tela.

Un factor adicional que puede condicionar la medida de la resistencia de los materiales textiles es el encogimiento que pueden experimentar las fibras, particularmente a altas temperaturas. El encogimiento de un tejido supone un incremento en el número de fibras de algodón para una sección dada inicial, lo que podría implicar un incremento de la resistencia a tracción. Sin embargo, los tratamientos térmicos suelen causar una pequeña pérdida de la resistencia a tracción de los tejidos.⁶³ Se midió el grado de encogimiento del tejido de algodón para diferentes temperaturas de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 3759:2011 “Preparación, marcado y medición de las probetas de tejido y de las prendas en ensayos para la determinación de las variaciones dimensionales”. Para los

diferentes tejidos ensayados se observó que el encogimiento del tejido de algodón empleado en los ensayos varía entre el 2,5% y el 0.70%.

4.7.1 Ensayos de tracción en tejidos

La tabla 4.31 resume los valores promedio de resistencia de tracción medidos para muestras de tejido de algodón crudo, descrudado y blanqueado mediante tratamientos convencionales con lejía y peróxido de hidrógeno.

Tabla 4.31. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón crudo y sometido a diferentes tratamientos convencionales

Tejido	Resistencia tracción (N)	σ (N)	σ relativa (%)
Crudo	941	83	8.8
Descrudado	861	121	14
Blanqueo Lejía	793	100	13
Blanqueo H ₂ O ₂	820	105	13

Como se puede observar, los tratamientos químicos de descrudado y blanqueo implican un descenso más o menos acusado de la resistencia a la tracción. No obstante, los valores obtenidos se caracterizan por estar sujetos a una importante dispersión, posiblemente debido a la necesidad de ensayar muestras de algodón más cortas (75 mm en lugar de 250 mm) de lo que indica la norma UNE- EN ISO 13934-1 mencionada arriba. En consecuencia, es difícil valorar si las disminuciones de resistencia observadas en los tejidos tratados químicamente son o no significativamente diferentes entre sí.

Dado que no hay un criterio que fije cual es el grado aceptable de pérdida de resistencia de un tejido, se ha empleado el criterio que se observa en el “Manual de acabado textil” de BASF, en el cual una pérdida de tracción inferior al 20%-25% en el tejido sobre la inicial es aceptable.

4.7.1.1 Variación de la resistencia a la tracción con el tiempo de electrolisis. Influencia de la corriente y el tipo de tratamiento

A continuación se muestran los resultados de resistencia a tracción de los tejidos discutidos en la sección 4.3.6. En dicho apartado se analizó el efecto que sobre el grado de blanco tiene la ubicación de la muestra de tela en el interior o el exterior de una celda filtro-prensa no dividida. Las condiciones experimentales empleadas en los experimentos han sido de una temperatura de 25°C, corrientes de 0.5 A y de 1.0 A, 1L de volumen de electrolito y una concentración 0.34 M NaCl, con una relación de baño de 1/400.

Puesto que en los tejidos blanqueados electroquímicamente se dispone tan solo de un espécimen de cada, consideraremos que la medida de tracción estará afectada por una desviación típica relativa que es el promedio de las mostradas en la tabla 4.31, es decir, de alrededor del 12 %.

Tabla 4.32. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón blanqueado electroquímicamente en función de la ubicación del tejido. Valores expresados en newtons (N).

Tiempo (min)	Distribución con célula sin dividir					
	Tratamientos 'in situ'				Tratamientos 'ex situ'	
	0.50 A		1.00 A			
	Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	0.50 A	1.00 A
0	941±83 (16±2)					
30	908 (40±4)	918 (37±5)	1012 (45±4)	965 (46±6)	915 (32±2)	766 (29±2)
60	729 (57±3)	958 (48±5)	1028 (52±3)	942 (56±4)	856 (36±3)	940 (40±3)
120	849 (65±1)	958 (68±1)	818 (63±3)	911 (69±1)	861 (48±5)	1049 (68±1)
240	888 (71±1)	617 (70±1)	787 (73±1)	871 (74±1)	935 (67±1)	829 (70±1)
360	901 (72±1)		738 (74±1)		861 (70±1)	890 (74±1)
720	808 (75±1)		667 (75±1)		681 (76±1)	840 (77±1)

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

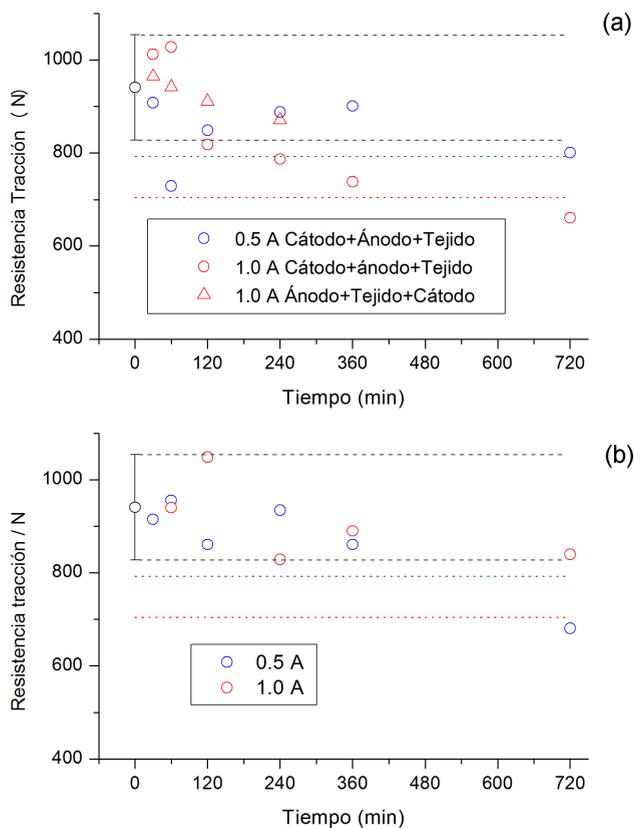


Figura 4. 38. Evolución de la resistencia a la tracción de algodón con el tiempo de electrolisis durante tratamientos ‘in situ’ (a) y ‘ex situ’ (b) realizados a corrientes de 0.5 y 1.0 A en baño de NaCl 0.34 M (1 L), relación de baño 1/400 y 25 °C. (-----) dispersión de valores esperada según desviación típica, (-----) resistencia de tejido blanqueado con lejía y (-----) umbral admitido de resistencia.

En la figura 4.38 se representa la variación de los datos de resistencia a la tracción presentados en la tabla 4.32 en función del tiempo de electrolisis, tanto para tratamientos ‘in situ’ (Fig 4.38a) como ‘ex situ’ (Fig. 4.38b). Las líneas punteadas en color verde y rojo representan, respectivamente, los valores de resistencia para tejidos blanqueados con lejía y el umbral de resistencia aceptable considerado en este conjunto de experimentos. Por otro lado, la franja

comprendida entre las dos líneas punteadas negras delimita la dispersión esperada conforme a la desviación típica relativa promedio observada en este tipo de medidas. Es decir, las diferencias entre los valores contenidos en el interior de esta franja no son estadísticamente significativas y podrían no ser atribuibles al tratamiento electroquímico de blanqueo, sino a la propia variabilidad de la medida de tracción.

A la vista de los valores representados en la figura, se observa que hay una cierta tendencia descendente en los valores de resistencia a la tracción conforme avanza el proceso de blanqueo electrolítico, si bien, salvo en algunos casos a tiempos muy largos, los valores se mantienen dentro de la franja que indica que la variación es poco significativa. Más concretamente, en los dos tipos de tratamiento estudiados y en las dos corrientes ensayadas se pueden desarrollar grados de blanco próximos o superiores a 70 sin que la resistencia a la tracción quede fuera de la franja de variabilidad de la medida de tracción.

Tan sólo en el tratamiento 'in situ' a 1.0 A con la disposición cátodo+ánodo+tejido hay un descenso más acusado de la resistencia a la tracción. Excluyendo este caso, también se puede afirmar que, de forma genérica, el tipo de tratamiento ('in situ' vs. 'ex situ') no afecta de manera significativamente diferente a las propiedades mecánicas del tejido y que, salvo en algunos tratamientos prolongados (12 h), la pérdida de resistencia es siempre inferior al umbral aceptable e incluso a la medida en el blanqueo convencional con lejía.

4.7.1.2 Variación de la resistencia a la tracción en tratamientos de blanqueo a distintos pH

A continuación se muestran los datos de resistencia a la tracción de los tejidos estudiados en la sección 4.3.5.1., en la que se comparó el efecto del pH del baño electrolítico en el grado de blanco de los tejidos. Las condiciones experimentales empleadas en los experimentos han sido de una temperatura de 25°C, corrientes de 0.5 A y de 1.0 A, 1L de volumen de electrolito y una concentración 0,34 M NaCl, con una relación de baño de 1/400. Para mantener el pH 7 se tamponó la disolución de NaCl con K₂HPO₄ 0.15 M y KH₂PO₄ 0.10 M, corrigiéndose en caso de necesidad por medio de HCl 1.0 M. Para obtener el pH de 11.5, se añadió NaOH al electrolito.

Tabla 4.33. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón en función del pH y de la duración del tratamiento en células sin dividir, en tratamientos 'In-situ' de dos horas y de cuatro horas, con condiciones de temperatura a 25°C y corriente de 0.5A y de 1.0A. Valores expresados en newtons (N).

Tiempo (min)	pH	Tratamientos 'in situ'		Tratamientos 'ex situ'	
		0.5 A	1.0 A	0.5 A	1.0 A
		Resistencia (WI)			
120	≈ 7.0	1017 (53±1)	918 (64±1)	947 (47±2)	918 (63±1)
240		837 (63±1)	914 (73±1)	931 (59±1)	914 (71±1)
120	≈ 9.0	849 (65±1)	818 (63±3)	861 (65±1)	1049 (63±3)
240		888 (71±19)	787 (73±1)	935 (71±1)	829 (73±1)

120	≈11.5	880 (22±4)	818 (33±8)	835 (31±2)	935 (33±2)
240		827 (54±5)	813 (62±3)	746 (37±5)	892 (60±4)

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

En esta tabla no se observa una pérdida significativa de la resistencia a tracción para un mismo grado de blanco. Ninguna de las muestras estudiadas tiene una pérdida de resistencia mecánica por debajo del umbral establecido en esta tesis como aceptable (705 N). En particular, la pérdida media de las muestras que alcanzaron un grado de blanco igual o superior a 70 fue de ~7%. Ello indica que el tratamiento electrolítico de blanqueo en el rango de pH comprendido entre 7.0 y 11.5 no altera significativamente las propiedades mecánicas del tejido (siempre que los tiempos de electrolisis no sean prolongados). En cambio, experimentos de blanqueo electrolíticos realizados a pH 2 en celda dividida (sección 4.3.5.2) producen un descenso acusado de la resistencia a tracción hasta 700 N en 240 min de electrolisis. Por tanto, este tipo de condiciones de blanqueo sí implica un deterioro importante de las propiedades mecánicas del tejido, sin llegar a desarrollar un grado de blanco adecuado (61±1).

4.7.1.3 Influencia de la temperatura de blanqueo en la resistencia a la tracción

En la tabla siguiente se muestra los valores de la resistencia a tracción de tejidos blanqueados mediante tratamientos electrolíticos ‘in situ’ con diferentes temperaturas (25°C, 45°C y 65°C). Las condiciones experimentales empleadas en los experimentos han sido el empleo de corrientes de 0.5 A y de 1.0 A, 1L de volumen de electrolito y una concentración 0.34 M NaCl, con una relación de baño de 1/400.

Tabla 4.34. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón en función de la temperatura, para tratamientos ‘in situ’ con diferentes corrientes aplicadas y diferentes tiempos de tratamiento. Valores expresados en newtons (N).

Tiempo (min)	Corriente aplicada 0.5 A			Corriente aplicada 1.0 A		
	25°C	45°C	65°C	25°C	45°C	65°C
0	941±83 (16±2)					
120	849 (65±1)	1055 (72±1)	694 (73±1)	818 (63±3)	1072 (71±1)	431 (73±6)
240	888 (71±1)	889 (72±1)	538 (78±1)	787 (73±1)	320 (71±1)	164 (74±2)

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

Como se observa, el incremento de la temperatura a 45 °C no supone pérdidas destacables de resistencia durante los primeros 120 min de electrolisis, ni tampoco en tratamientos de 4 horas siempre que se realicen a la corriente más baja. En cambio, se observa una pérdida severa de la resistencia en electrolisis de 4 horas a 1.0 A. Cuando se eleva aún más la temperatura, se produce una disminución de la

resistencia a la tracción por debajo del umbral admisible en todas las condiciones estudiadas. Este descenso es tanto más acusado cuanto más se prolonga el proceso de electrolisis o se aumenta la corriente empleada.

4.7.1.4 Influencia de la presencia de humectante en la resistencia a la tracción

Los datos relativos al efecto que la adición del humectante Leophen RA (BASF) tiene sobre la evolución de la resistencia a tracción del tejido durante tratamientos electroquímicos de blanqueo tanto ‘ex situ’ como ‘in situ’ se presentan en la tabla 4.35. La concentración de humectante empleado se ha limitado a tan solo 200 µg/L y se han analizado dos corrientes de 0.5A y de 1.0 A. El resto de condiciones experimentales han sido: temperatura de 25°C, 1L de volumen de electrolito y una concentración 0.34 M NaCl, con una relación de baño de 1/400.

Tabla 4.35. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón, sin y con humectante, para diferentes tratamientos y tiempos. Valores expresados en newtons (N).

Tiempo (min)	Tratamiento sin humectante				Tratamiento con humectante			
	Tratamiento ‘ex situ’		Tratamiento ‘in situ’		Tratamiento ‘ex situ’		Tratamiento ‘in situ’	
	Corriente aplicada							
	0.5A	1A	0.5A	1A	0.5A	1A	0.5A	1A
0	941±83 (16±2)							
120	861 (38±7)	1049 (56±3)	849 (65±1)	818 (63±3)	705 (67±1)	767 (70±1)	968 (70±1)	875 (75±1)
240	935 (67±1)	829 (70±1)	888 (71±1)	787 (73±1)	787 (73±1)	854 (74±1)	1001 (74±1)	563 (76±1)

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

De manera general, se observa que la presencia de humectante en los ensayos 'ex situ' reduce de forma significativa la resistencia a tracción de los tejidos respecto a los tratamientos equivalentes en ausencia de humectante (los datos sombreados en la tabla se encuentran fuera de la franja de desviación típica promedio), mientras que sí mejora el grado de blanco. En cambio, en los ensayos 'in situ' la resistencia a tracción incluso se mejora con la presencia de humectante, salvo en los ensayos de larga duración y elevada corriente aplicada, también sombreados. Sin embargo, dicha mejora no puede considerarse estadísticamente significativa puesto que entra dentro de los límites marcados por la desviación típica promedio que se maneja.

4.7.1.5 Efecto del descrudado previo

En la sección 4.3.10 se determinó que la aplicación del tratamiento electrolítico de blanqueo a tejidos previamente descrudados conduce a excelentes resultados de blanco en tiempos más cortos, así como a valores máximos de blanco superiores. En la tabla 4.36 se examina los cambios en la resistencia a la tracción asociados, en tratamientos de blanqueo 'ex situ' realizados a 25 y 45 °C y corrientes de 0.5 y 1.0 A.

En conjunto, los valores de resistencia a la tracción son menores que en el caso del blanqueo de tejidos crudos, pero hay que advertir que la etapa de descrudado propiamente dicha ya provoca una pérdida. Tomando como referencia el tejido descrudado, sólo se produce una

disminución de resistencia superior al 25 % en las condiciones de tratamiento más agresivas (alta temperatura, corriente y tiempo de electrólisis) y en alguna muestra puntual.

Tabla 4.36. Valores de resistencia a tracción en tejidos descrudados sometidos a tratamientos 'ex situ' y con diferente temperatura aplicada. Valores expresados en newtons (N).

Tratamiento 'ex situ'				
Tiempo (min)	Temperatura 25°C		Temperatura 45°C	
	Corriente aplicada			
	0.5A	1.0 A	0.5A	1.0 A
0	861±121 (31±2)			
30		890 (62±1)	844 (64±2)	847 (71±1)
60	825 (66±1)	890 (68±1)	722 (74±1)	776 (79±1)
120	587 (74±1)	812 (76±1)	638 (80±1)	706 (81±1)
240	872 (77±1)	901 (79±1)	859 (83±1)	629 (83±1)

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

El efecto de aumentar la temperatura en blanqueo electroquímico de tejidos descrudados es igual al observado en tejidos crudos, es decir, hace que disminuya la resistencia a la tracción del tejido.

4.7.1.6 Variación de la resistencia a la tracción en tratamientos por lotes con reutilización del baño

En las secciones precedentes se demostró que el tratamiento de blanqueo de lotes sucesivos de tejido en el mismo baño electrolítico constituye una estrategia prometedora, al proporcionar altos grados

de blanco en tiempos cortos y con consumos eléctricos ajustados. Por ello, el estudio de los cambios observados en la resistencia a la tracción es un aspecto importante para evaluar la viabilidad práctica de esta metodología.

En la tabla 4.37 se comparan los valores de resistencia a la tracción de 6 lotes de tejido sometidos a tratamientos ‘ex situ’ de 120 min de duración en las condiciones descritas en el apartado 4.4.1, en presencia y ausencia de humectante.

Tabla 4.37. Valores de resistencia a tracción en tejidos tras tratamiento por lotes con reutilización del baño electrolítico. Valores expresados en newtons (N).

Tejido	Tratamiento sin humectante	Tratamiento con humectante
Crudo	941±83	
Nº 1	818 (57±8)	779 (72±1)
Nº 2	815 (64±3)	832 (73±1)
Nº 3	971 (67±2)	759 (73±1)
Nº 4	904 (69±2)	909 (73±1)
Nº 5	932 (70±1)	887 (73±1)
Nº 6	893 (73±1)	859 (73±1)
Media	910±20 ¹ (71±2)	837±59 (73±1)

¹ Media de los valores con similar grado de blanco, zona no sombreada. Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

Se observa como los valores de resistencia que se obtienen en las muestras sucesivas de tejido son muy similares entre sí. Además, se

observa que la resistencia obtenida es menor en los tejidos cuando se emplea humectante, pero el grado de blanco obtenido es óptimo en todos los lotes. El comportamiento de la resistencia está en consonancia con lo observado en la tabla 4.35. En cualquier caso, el descenso promedio observado en presencia de humectante se encuentra muy por encima del valor límite establecido.

En la tabla siguiente se examina el efecto de las operaciones con interrupción de corriente o aplicación de escalones de corriente sobre la resistencia a la tracción de los lotes de tejidos de algodón

Tabla 4.38. Valores de resistencia a tracción en tejidos tras tratamiento por lotes para un proceso de blanqueo por lotes con escalón 1.0 A (4h)-0.25 A (8h) y un proceso de blanqueo sin corriente con pre-electrólisis a 2.5 A. Valores expresados en newtons (N).

Tejido	Tratamiento con escalón 1.0A (4h)-0.25A(8h)	Tratamiento con pre-electrólisis e interrupción de corriente
Nº 1	853 (73±1)	873 (69±2)
Nº 2	756 (74±1)	854 (68±3)
Nº 3	691 (73±1)	978 (69±3)
Nº 4	822 (72±1)	825 (64±3)
Nº 5	972 (72±1)	944 (64±2)
Nº 6	703 (70±1)	952 (67±2)
Media	800±106	904±62

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

Se observa como la resistencia a tracción se mantiene bastante elevada en el caso de una pre-electrólisis previa a 2.5 A e interrupción de corriente. En el tratamiento con escalón de 1.0A (4 horas) – 0.25A (8 horas) se observa cómo se obtienen valores de resistencia estadísticamente más bajos que los del tejido crudo original, aunque por encima del límite aceptable. En este último caso, es posible que la pérdida de resistencia observada pudiera ser atribuible al efecto del humectante añadido en este tipo de ensayos antes que a la aplicación de un escalón de corriente.

4.7.2 Ensayos de tracción en hilos

El procedimiento seguido para realizar los ensayos de tracción en hilos utiliza como referencia la norma ASTM D5035-06 Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method), tal y como se describe en la sección 3.2.2 del capítulo 3. Los valores obtenidos son el promedio de cinco réplicas de diferentes especímenes de la misma tela. Por esta razón, las medidas de tracción de hilos están afectadas por una dispersión (desviación típica) mucho menor que las del tejido.

La tabla 4.39 resume los valores promedio de resistencia de tracción medidos para muestras de hilo de algodón crudo, descrudado y blanqueado mediante tratamientos convencionales con lejía y peróxido de hidrógeno. Se observa que los tratamientos de descrudado y de blanqueo convencional con peróxido implican una pérdida moderada de la resistencia (5 y 12 %), mientras que el

blanqueo químico con lejía trae consigo un deterioro severo (~43 % de disminución).

Tabla 4.39. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón crudo y sometido a diferentes tratamientos convencionales.

Tejido	Resistencia tracción (N)	σ (N)	σ relativa (%)
Crudo	5.82	0.10	1.78
Descrudado	5.54	0.22	3.90
Blanqueo Lejía	3.34	0.09	2.56
Blanqueo H ₂ O ₂	5.11	0.15	3.00

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

4.7.2.1 Variación de la resistencia a la tracción con el tiempo de electrolisis. Influencia de la corriente y el tipo de tratamiento

En la Tabla 4.40 se muestran los datos de tracción de hilos extraídos de tejidos blanqueados mediante tratamientos ‘in situ’ y ‘ex situ’ en celdas no divididas, a diferentes tiempos de electrolisis y corrientes aplicadas de 0.5 y 1.0 A. En los tratamientos ‘in situ’ se examina también el efecto que tiene la ubicación de la muestra de tela en el interior de la celda filtro-prensa. El resto de condiciones experimentales empleadas en los experimentos han sido: temperatura de 25°C, 1L de electrolito de concentración 0.34 M NaCl, con una relación de baño de 1/400. Los datos que aparecen entre paréntesis corresponden al grado de blanco. La representación de los datos recogidos en la Tabla 4.40 en función del tiempo de electrolisis se presenta en la Figura 4.39.

Tabla 4.40. Valores de resistencia a tracción de hilos de tejido de algodón en función de la ubicación del tejido. Valores expresados en newtons (N).

Tiempo (min)	Distribución con célula sin dividir					
	Tratamientos 'in situ'				Tratamientos 'ex situ'	
	0.50 A		1.00 A		situ'	
	Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	0.50 A	1.00 A
0	5.82±0.10 (16±2)					
30	6.50±0.29 (40±4)	6.30±0.16 (37±5)	5.02±0.17 (45±4)	6.17±0.22 (46±6)	6.45±0.27 (32±2)	5.89±0.20 (29±2)
60	6.27±0.16 (57±3)	6.27±0.25 (48±5)	4.53±0.07 (52±3)	5.63±0.22 (56±4)	6.21±0.19 (36±3)	6.62±0.28 (40±3)
120	6.35±0.21 (65±1)	6.05±0.14 (68±1)	2.67±0.09 (63±3)	5.82±0.18 (69±1)	5.87±0.23 (48±5)	6.51±0.23 (68±1)
240	6.20±0.33 (71±1)	5.68±0.11 (70±1)	2.43±0.16 (73±1)	3.30±0.11 (74±1)	5.76±0.34 (67±1)	6.20±0.20 (70±1)
360	5.47±0.20 (72±1)		3.35±0.13 (74±1)		5.75±0.30 (70±1)	5.61±0.15 (74±1)
720	3.69±0.21 (75±1)		4.21±0.16 (75±1)		5.38±0.30 (76±1)	4.50±0.20 (77±1)

Los valores entre paréntesis corresponden al blanco CIE alcanzado.

En lo que respecta a los tratamientos 'in situ', se observa cómo los procesos de blanqueo llevados a cabo a 0.5 A (Fig. 4.39a, cuadrados negros/huecos), tanto en la disposición "Cátodo + Ánodo + Tejido" como "Ánodo + Tejido + Cátodo", no suponen un empeoramiento del comportamiento a tracción de los hilos en los primeros 240 min de electrolisis (sino incluso una mejora). Sólo a tiempos más largos se aprecia una disminución importante de la resistencia a la tracción hasta aproximarse a los valores encontrados para el blanqueo

químico con lejía tras 12 h de electrolisis. Por tanto, estas condiciones de blanqueo permiten alcanzar grados de blanco óptimos (ver Tabla 3.10) sin comprometer las propiedades mecánicas del tejido.

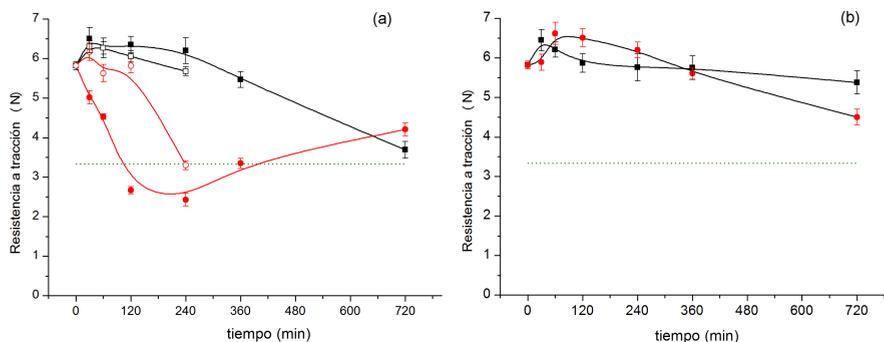


Figura 4.39. Variación en función del tiempo de electrolisis de la resistencia a la tracción de hilos en tejidos de algodón crudos blanqueados electroquímicamente en celda no dividida mediante (a) tratamiento 'in situ' con corriente 0.5 A (■, "cátodo+ánodo+tejido", □, "ánodo+tejido+cátodo") y 1.0 A (●, "cátodo+ánodo+tejido", ○, "ánodo+tejido+cátodo"), (b) tratamiento 'ex situ' con corriente 0.5 A (■) y 1.0 A (●). Temperatura 25°C, 1L de NaCl 0.34 M NaCl y relación de baño de 1/400

En cambio, cuando la corriente aplicada se incrementa (Fig. 4.39a, círculos rojos/huecos) la resistencia de los hilos cae de forma abrupta con el tiempo de electrolisis, llegando a alcanzar valores incluso inferiores a los obtenidos en el método químico de blanqueo. Por tanto, a corriente de 1.0 A, el desarrollo del grado de blanco en el tratamiento 'in situ' va en serio detrimento de las propiedades mecánicas del material textil, por lo que, considerando además el factor de consumo eléctrico (sección 4.5), hace que operar a 0.5 A sea más ventajoso desde el punto de vista práctico. Tan solo en la disposición "ánodo+tejido+cátodo" podría resultar viable trabajar a 1.0 A y 120 min, pues en esas condiciones la resistencia se preserva y

el grado de blanco es apropiado (Tabla 4.40). Estos resultados son coherentes con la variación de la resistencia a la tracción de tejidos (Fig. 4.38 a), donde precisamente el tratamiento in situ “cátodo+ánodo+tejido” a 1.0 A mostraba la pérdida más acusada de resistencia.

Por último, se observa que la resistencia a la tracción del hilo en tratamientos ‘ex situ’ a 0.5 A se mantiene con variaciones leves sobre el valor original (incluso aumentando a tiempos cortos) durante todo el proceso de blanqueo. A 1.0 A, el aumento de la resistencia a la tracción es evidente durante las primeras 4 horas de electrolisis y sólo se observa una caída a tiempos muy largos (12 h). En términos generales, se observa cómo el tratamiento ‘ex situ’ afecta menos a la resistencia física de las fibras que los tratamientos ‘in situ’.

4.7.2.2 Influencia de la presencia de humectante

En la tabla 4.41 se analiza el efecto de la adición del humectante Leophen RA (BASF) en concentración 200 µg/L sobre la evolución de la resistencia a tracción del hilo en tejidos sometidos a tratamientos electroquímicos de blanqueo ‘ex situ’ (0.5 y 1.0 A). El resto de condiciones experimentales han sido: temperatura de 25°C, baño de 1L de NaCl 0.34 M, con una relación de baño de 1/400.

Tabla 4.41. Valores de resistencia a tracción de hilo de algodón en función del tiempo de electrolisis para tratamientos 'ex situ' en baños con humectante Leophen RA 200 µg/L y sin humectante. Valores expresados en newtons (N). En paréntesis el grado de blanco.

Tiempo (min)	Tratamiento sin humectante		Tratamiento con humectante	
	Corriente aplicada			
	0.5A	1A	0.5A	1A
0	5.82±0.10 (16±2)			
30	6.45±0.27 (32±2)	5.89±0.20 (29±2)	6.29±0.09 (40±3)	6.32±0.21 (53±1)
60	6.21±0.19 (36±3)	6.62±0.28 (40±3)	5.71±0.18 (58±1)	5.58±0.13 (65±1)
120	5.87±0.23 (38±7)	6.51±0.23 (56±3)	5.70±0.11 (67±1)	6.06±0.11 (70±1)
240	5.76±0.34 (67±1)	6.20±0.20 (70±1)	6.09±0.17 (73±1)	5.53±0.14 (74±1)
360	5.75±0.30 (70±1)	5.61±0.15 (74±1)	6.05±0.12 (76±1)	5.24±0.10 (78±1)
720	5.38±0.30 (76±1)	4.50±0.20 (77±1)	5.57±0.16 (76±1)	4.79±0.12 (78±1)

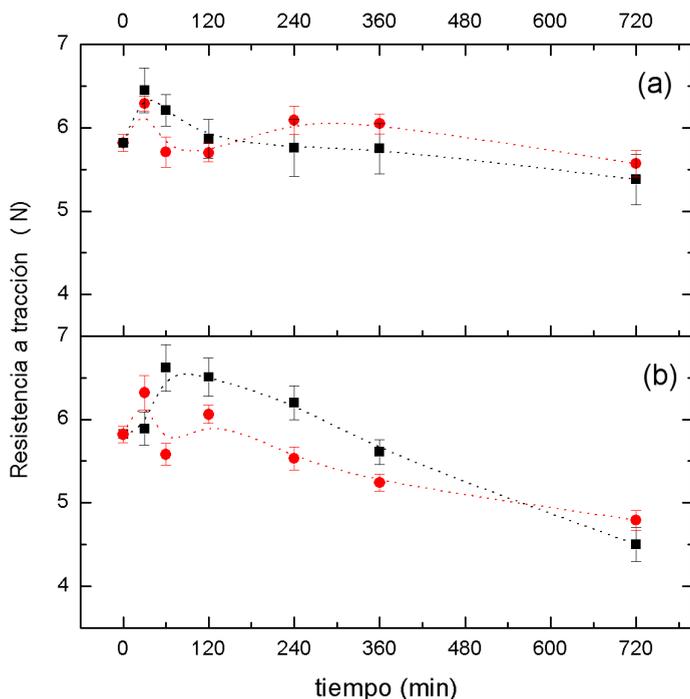


Figura 4.40. Variación en función del tiempo de electrolisis de la resistencia a tracción de un hilo en tejidos de algodón crudos sometidos a un tratamiento electroquímico de blanqueo 'ex situ' a 0.5 A (a) y 1.0 A (b), sin humectante (■, línea negra) y con humectante (●, línea roja). Temperatura de 25°C, 1L de NaCl 0.34 M y relación de baño de 1/400.

Como se puede observar en la Figura 4.40, cuando se aplica humectante a los tejidos las resistencias de los hilos no presentan diferencias significativas respecto a los valores de los tratamientos sin humectante cuando la corriente es de 0.5 A. Además, la resistencia se mantiene esencialmente invariable durante el transcurso del proceso de blanqueo. En cambio, cuando se incrementa la corriente aplicada, la resistencia de los hilos es en general menor si el baño electrolítico contiene humectante, y se observa una clara tendencia de pérdida de resistencia conforme aumenta el tiempo de tratamiento. No obstante, incluso en

tratamientos prolongados, la variación de la resistencia es inferior a la encontrada en el blanqueo químico con lejía.

A efectos de aplicación práctica, las variaciones de resistencia son insignificantes a los tiempos en los que se consigue desarrollar grados de blanco óptimos (120 y 240 min en presencia y ausencia de humectante respectivamente, Tabla 4.41)

4.7.2.3 Efecto del descrudado previo

La resistencia a tracción de los hilos en los tejidos descrudados sometidos a tratamiento de blanqueo electrolítico 'ex situ' se muestran en la tabla 4.42 a dos temperaturas. Los datos se representan en la figura 4.41.

Tabla 4.42. Valores de resistencia a tracción de hilos en tejidos descrudados sometidos a tratamientos 'ex situ' y con diferente temperatura aplicada

Tratamiento 'ex situ'				
Tiempo (min)	Temperatura 25°C		Temperatura 45°C	
	Corriente aplicada			
	0.5A	1A	0.5A	1A
0	5.54±0.22 (31±2)			
30		5.22±0.18 (62±1)	5.77±0.11 (64±2)	5.58±0.18 (71±1)
60	5.37±0.18 (66±1)	5.51±0.18 (68±1)	5.72±0.18 (74±1)	6.04±0.15 (79±1)
120	5.62±0.23 (74±1)	6.40±0.23 (76±1)	5.62±0.18 (80±1)	4.38±0.23 (81±1)
240	6.25±0.19 (77±1)	5.57±0.21 (79±1)	5.21±0.15 (83±1)	4.87±0.07 (83±1)

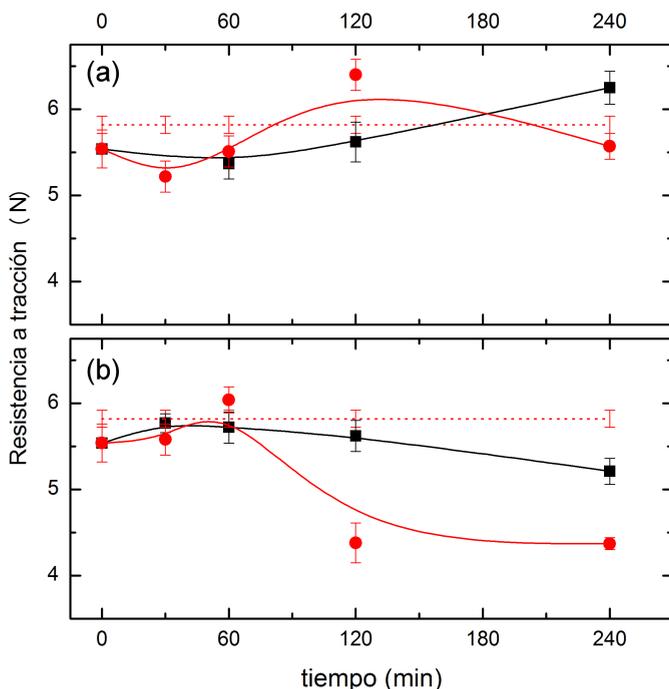


Figura 4.41. Variación en función del tiempo de electrolisis de la resistencia a tracción de un hilo en tejidos de algodón descrudados sometidos a un tratamiento electroquímico de blanqueo ‘ex situ’ a 25 °C (a) y 45 °C (b) y corrientes de 0.5 A (■, línea negra) y 1.0 A (●, línea roja). 1L de NaCl 0.34 M y relación de baño de 1/400. La línea roja punteada marca el valor de resistencia para el tejido crudo.

Se observa que el tratamiento electroquímico de blanqueo a tejidos descrudados no produce un deterioro de la resistencia física de los hilos del tejido de partida, salvo cuando se emplea corrientes elevadas y alta temperatura, en cuyo caso se observa un pérdida acusada en tratamientos de 120 o más minutos. Destaca el hecho de que se pueden obtener blancos excepcionales (~80, 120 min 0.5 A, 45 °C) sin alterar la resistencia a la tracción.

Al igual que en casos anteriores, la aplicación del tratamiento de blanqueo parece mejorar los valores de resistencia bajo ciertas

condiciones. Se da además el caso curioso de que algunas muestran presentan resistencias incluso mayores que el tejido crudo sin tratar.

4.7.3 Grado de polimerización

Tal como se ha indicado en el capítulo 3, el grado de polimerización (DP) se puede definir como el número promedio de unidades monoméricas por molécula de polímero. Un menor grado de polimerización es propio de cadenas poliméricas más cortas, lo que significa una mayor degradación de la celulosa y por tanto del tejido.⁶²

El grado de polimerización del algodón crudo se sitúa entre 2300 a 3000.¹ El tejido que tenemos presenta un grado de polimerización de 2648. En la Tabla 4.43 se compara el grado de polimerización promedio en viscosidad, \overline{DP}_v , del algodón crudo y sometido a los tratamientos convencionales empleados en laboratorio. Se comprueba que el descrudado implica una reducción del 15 % en el grado de polimerización, mientras que en los tejidos tratados con lejía se produce una disminución del 72%, y en los tejidos tratados con peróxido de hidrógeno es del 40%. Esto significa que en todos estos procesos el incremento en el grado de blancura viene acompañado de la degradación de las cadenas de celulosa. Se observa que el tratamiento con lejía produce un acortamiento mucho más intenso de las cadenas poliméricas en comparación con el tratamiento con peróxido, a pesar de que el grado de blanco alcanzado, aunque satisfactorio, es menor (71 frente a 80). Tal y como se discutió en el

capítulo introductorio, estos resultados son los esperados, puesto que se cree que el blanqueo con lejía produce oxidación en los carbonos C2 y C3 de los anillos de glucopiranosas, favoreciendo así un proceso de depolimerización progresiva mediante el mecanismo de eliminación β -alcoxicarbonílica. Por el contrario, el blanqueo con peróxido prima la oxidación del C3, con lo que las escisiones del enlace 1,4-glucosídico mediante eliminación β -alcoxicarbonílica son puntuales, dando lugar a una degradación menos intensa de la celulosa.

Tabla 4.43. Grado de polimerización de tejidos de algodón con diferentes tipos de tratamientos

Tejido	DP (Grado de polimerización)
Tejido crudo	2648
Trat. Lejía	733
Trat. Peróxido	1580
Trat. Descrudado	2248

A continuación se representa la variación del grado de polimerización en función del tiempo de electrolisis, para diferentes tratamientos de blanqueo electrolítico realizados en configuraciones ‘in situ’ y ex situ’, utilizando corrientes de 0.5 A (Fig. 4.42) y 1.0 A (Fig. 4.43), temperatura de 25°C, baño de 1L de NaCl 0.34 M y relación de baño de 1/400. Como se puede ver en las figuras, los tratamientos realizados con una corriente aplicada de 1.0 A conllevan una mayor degradación de la celulosa que los realizados a 0.5 A. También se observa que los tratamientos ‘in situ’ implican mayor daño a las fibras que los tratamientos ‘ex situ’, y dentro de los tratamientos ‘in

situ' el daño es algo más importante cuando el tejido se intercala entre los electrodos cuando la corriente es de 0.5 A, mientras que no hay diferencia significativa cuando la corriente aplicada es de 1.0 A.

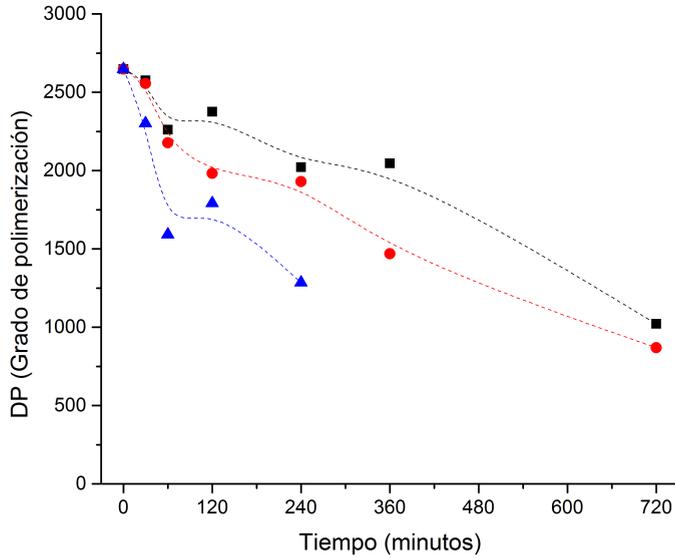


Figura 4.42. Evolución del grado de polimerización con el tiempo en tratamientos con una corriente aplicada de 0.5A siendo tratamientos 'ex situ' (línea negra), tratamientos 'in situ' con tejido junto al ánodo (línea roja) y tratamientos 'in situ' con tejido entre ánodo y cátodo (línea azul)

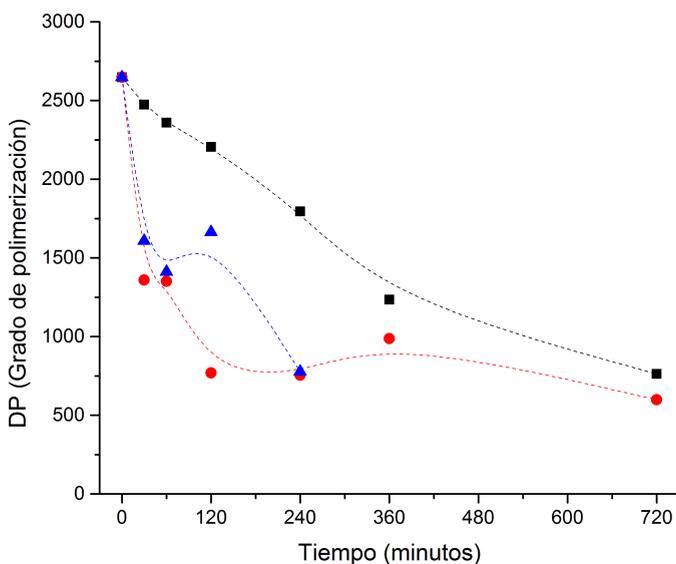


Figura 4.43. Evolución del grado de polimerización con el tiempo en tratamientos con una corriente aplicada de 1.0A siendo tratamientos 'ex situ' (línea negra), tratamientos 'in situ' con tejido junto al ánodo (línea roja) y tratamientos 'in situ' con tejido entre ánodo y cátodo (línea azul)

En la tabla 4.44 se muestran los valores obtenidos del grado de polimerización, correlacionado con los valores de la resistencia a tracción de los hilos de los tejidos y con el grado de blanco de los tejidos analizados. Las condiciones experimentales empleadas en los experimentos han sido de una temperatura de 25°C, corrientes de 0.5 A y de 1.0 A, baño de 1 L de NaCl 0.34 M, con una relación de baño de 1/400.

Tabla 4.44. Valores del **grado de polimerización**, de la resistencia a tracción (valores expresados en newtons (N)) y del grado de blanco de tejido de algodón en función de la ubicación del tejido.

Tiempo (min)	Distribución con célula sin dividir					
	Tratamientos 'in situ'				Tratamientos 'ex situ'	
	0.50 A		1.00 A			
Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	Cátodo + Ánodo + Tejido	Ánodo + Tejido + Cátodo	0.50 A	1.00 A	
0	2648 5.82±0.10 (16±2)					
30	2555 6.50±0.29 (40±4)	2301 6.30±0.16 (37±5)	1358 5.02±0.17 (45±4)	1609 6.17±0.22 (46±6)	2575 6.45±0.27 (32±2)	2473 5.89±0.20 (29±2)
60	2177 6.27±0.16 (57±3)	1592 6.27±0.25 (48±5)	1351 4.53±0.07 (52±3)	1412 5.63±0.22 (56±4)	2260 6.21±0.19 (36±3)	2358 6.62±0.28 (40±3)
120	1982 6.35±0.21 (65±1)	1792 6.05±0.14 (68±1)	769 2.67±0.09 (63±3)	1664 5.82±0.18 (69±1)	2376 5.87±0.23 (48±5)	2204 6.51±0.23 (68±1)
240	1930 6.20±0.33 (71±1)	1285 5.68±0.11 (70±1)	755 2.43±0.16 (73±1)	777 3.30±0.11 (74±1)	2021 5.76±0.34 (67±1)	1795 6.20±0.20 (70±1)
360	1469 5.47±0.20 (72±1)		986 3.35±0.13 (74±1)		2047 5.75±0.30 (70±1)	1234 5.61±0.15 (74±1)
720	868 3.69±0.21 (75±1)		599 4.21±0.16 (75±1)		1022 5.38±0.30 (76±1)	762 4.50±0.20 (77±1)

A la vista de los valores obtenidos, se observa correlación entre los valores del grado de polimerización y la resistencia a tracción de los hilos analizados.

4.8 Aspectos medioambientales

Dentro de los aspectos medioambientales se han llevado a cabo principalmente los ensayos de COT como medida de la carga orgánica contaminante generada, en lugar del DQO como consecuencia de la dificultad de medir muy bajos niveles de DQO en presencia de alto contenido de cloruros.

4.8.1 Carbono orgánico total (COT)

Se han realizado ensayos para determinar la evolución de la carga orgánica en los baños electrolíticos durante el proceso de blanqueo. En la figura 4.44 se adjunta la evolución del COT en ensayos 'ex situ' realizados a diferentes corrientes 0.5 A y 1.0 A, temperaturas 25°C y 45°C. En todos los casos se ha empleado un baño de 1L de *NaCl* 0.34 M y una relación de baño de 1/400. Se observa que el COT se incrementa de forma casi proporcional con el tiempo. Además la velocidad de variación del COT aumenta de forma importante con la corriente aplicada y con la temperatura a la que se realice el tratamiento.

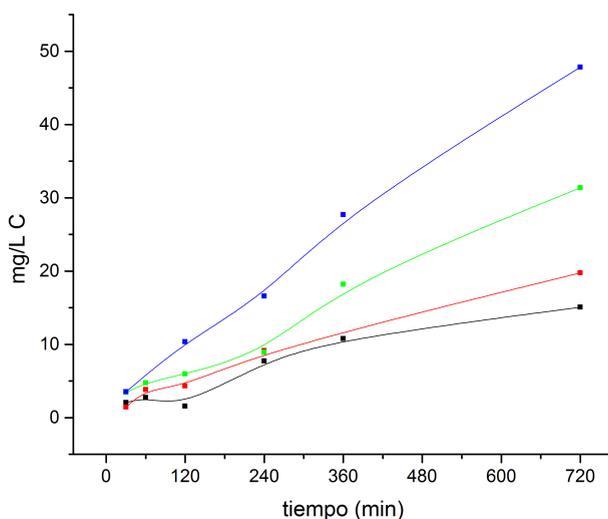


Figura 4.44. Evolución del COT con el tiempo en diferentes ensayos 'ex situ', con corrientes de 0.5A y temperatura de 25°C (-■-), con corrientes de 1.0A y temperatura de 25°C (-■-), con corrientes de 0.5A y temperatura de 45°C (-■-) y corriente de 1.0A y temperatura de 45°C (-■-)

La realización de las operaciones de blanqueo en presencia de humectante trae como consecuencia un notable aumento de la carga de materia orgánica en el baño electrolítico. Por ejemplo, el tratamiento 'ex situ' de 120 min, a una corriente de 1.0 A con una relación de baño 1/400 multiplica por 10 aproximadamente el valor de COT respecto a un tratamiento equivalente sin humectante, e incluso es superior al tratamiento de consecutivo de 6 lotes de tejido sin humectante (Tabla 4.45). Este resultado es coherente con los valores más bajos de resistencia a la tracción en hilos y de grado de polimerización. Se puede explicar por el hecho de que el humectante incrementa la mojabilidad del tejido y facilita el ataque del cloro activo, produciendo una mayor degradación de los componentes

celulósicos y no celulósicos de la fibra, parte de los cuales se liberan en el baño.

Con el mismo argumento se puede explicar que en los tratamientos de blanqueo con reutilización del electrolito y humectante (Tabla 4.45) los valores de COT aumentan significativamente.

Tabla 4.45. Valores de COT de las muestras de efluente para diferentes tratamientos 'ex situ' y temperatura de 25°C, con corriente aplicada de 1.0A. Duración de los tratamientos 12 horas.

Tratamiento de:	mg C/L	mg C/g tej
Sin tejido tras 12 horas de tratamiento	6.9	–
Reutilización sin humectante (6 tejidos)	43.5	2.9
Tejido con humectante tratamiento de 2 horas	78.9	31.6
Reutilización y humectante (6 tejidos)	118.8	7.9
Reutilización con escalón de corriente y humectante (6 tejidos)	141.7	9.5

Que el valor de la reutilización con escalón de corriente tenga un COT mayor que la reutilización con corriente constante se justifica porque, durante el tratamiento electrolítico, la materia orgánica procedente del tejido liberada en el baño puede ser destruida directamente en la superficie del ánodo; por ello los tratamientos a más corriente son más eficientes en este tipo de eliminación. Este proceso de destrucción anódica de materia orgánica soluble es probablemente el responsable de evitar una acumulación de COT en el blanqueo de lotes con reutilización de electrolito, que por extrapolación del dato medido a 120 min (Tabla 4.45) debería ascender a unos 470 mg C/L, en lugar de los 118.8 mg C/L medidos.

Esto significa que la conversión anódica permite una reducción del 75 % en la carga orgánica del baño de blanqueo. El efecto de la conversión anódica explica que, si se compara la cantidad de materia orgánica por gramo de materia textil blanqueada, expresada en mg C/g tejido, todos los tratamientos por lotes con reutilización presenten un impacto medioambiental reducido respecto a una etapa elemental de 120 min (Tabla 4.45).

Desde un punto de vista medioambiental la reutilización de electrolito y el empleo de humectante es el tratamiento que produce un menor valor de COT. Además este tratamiento es el que produce unos mejores valores del grado de blanco y tiene la ventaja de que el electrolito se puede utilizar en varias ocasiones para blanquear tejidos.

5 Conclusiones

5.1 Blanqueo mediante electrogeneración de cloro activo

Los resultados presentados en este capítulo ponen de manifiesto que, con una adecuada selección de la corriente aplicada, el tipo de ánodo, la composición del baño, el pH y la configuración de celda, mediante el proceso de generación electrolítica de cloro activo es posible alcanzar grados de blanco semejantes a los obtenidos mediante tratamientos convencionales, a temperatura ambiente y en tiempos de contacto similares.

El análisis de la influencia que los diferentes parámetros y variables del proceso tienen sobre el grado de blanco permite extraer las siguientes conclusiones:

1. Los ánodos de óxidos metálicos tipo DSA de composición $Ti/TiO_2 - RuO_2 - IrO_2$ son más eficientes en el proceso de blanqueado que los ánodos Ti/Pt cuando se emplean corrientes en el rango 0.5-1.0 A. A corrientes más bajas (0.25 A), los grados de blanco obtenidos no son lo suficientemente altos con ninguno de los dos ánodos y el proceso no resultaría técnicamente viable. Además, se ha observado que la concentración óptima de $NaCl$ se encuentra entorno al 2 % w/w y que el caudal de recirculación de electrolito no tiene incidencia en los resultados en el rango 25-100 L/h.
2. La metodología es capaz de proporcionar grados de blanco adecuados en un rango de pH entre ~7.0–9.0 (cuando las especies de cloro activo predominantes son ácido hipocloroso e hipoclorito respectivamente), mientras que a pH ácidos (especie predominante Cl_2) el índice de blancura es inferior. También son inferiores los resultados a pH muy alcalinos (11.5).
3. El incremento de la productividad de especies de cloro activo mediante el empleo de configuraciones divididas de celda no contribuye a mejorar el grado de blanco. Ello, unido al hecho de que los gados de blanco permanecen esencialmente invariables al reducir la relación de baño de 1/400 a 1/100,

sugiere que las concentraciones de cloro activo alcanzadas en las disposiciones sin dividir son suficientemente altas para el blanqueo.

4. En el transcurso del proceso electrolítico de blanqueo se observa un aumento rápido del grado de blanco en las fases tempranas (hasta ~120 min) y una paulatina ralentización hasta una estabilización a tiempos más largos. El valor máximo de blanco CIE obtenido a temperatura ambiente oscila entre 70 y 75. La inserción del tejido en el interior de la celda electroquímica (configuración 'in situ') mejora notablemente la tasa de variación de WI respecto a la configuración 'ex situ', pero el comportamiento se iguala a tiempos largos y no se mejora el valor máximo obtenido. Este resultado se atribuye a que en las proximidades del ánodo se genera cloro activo en una concentración local superior a la concentración en el depósito.
5. El aumento de la temperatura del baño electrolítico aumenta la velocidad de blanqueo, y el grado de blanco máximo se incrementa hasta ~80 a 65 °C. La adición de humectante en muy baja concentración (200 µg/L) también conlleva un aumento significativo de la velocidad de blanqueo, pero sin aumentar el valor máximo de blanco. En ambos casos, el aumento de velocidad de blanqueo es más determinante en los tratamientos 'ex situ' que en los 'in situ'.

En comparación con el blanqueo oxidativo químico tradicional con hipoclorito, los tratamientos 'ex situ' a 1.0 A o 'in situ' a

0.5-1.0 A producen grados de blanco iguales en el mismo tiempo de proceso y con un empleo 10000 veces menor de humectante.

6. Cuando el blanqueo electrolítico se aplica a tejidos previamente descrudados también se observa un incremento de la tasa de variación de WI, pero además se consigue incrementar el valor máximo hasta ~80.
7. Es posible utilizar el mismo baño electrolítico para blanquear lotes sucesivos de tejido de forma óptima. Esta estrategia se ha demostrado factible con hasta 6 lotes de tejido, a 1.0 A, contactos de 120 min por lote y en configuraciones 'ex situ'. En presencia de humectante (200 $\mu\text{g/L}$) se obtienen grados de blanco superiores a 70 y semejantes para todas las muestras. Se demuestra además que, una vez alcanzada una concentración de cloro activo próxima a la estacionaria es posible proseguir el proceso de blanqueo reduciendo la corriente aplicada o incluso interrumpiéndola.
8. Considerando los aspectos energéticos, resulta más conveniente decantarse por el empleo de celdas sin división de compartimentos, en detrimento de las que usan membranas, ya que éstas aumentan el voltaje de celda y no mejoran sustancialmente el grado de blanco. De forma similar, se observa que la inserción del tejido en el interior de la celda filtro-prensa ('in situ') incrementa un 10-20 % el consumo respecto a la configuración 'ex situ' en condiciones semejantes, si bien tiende a ofrecer mejores resultados de blanco. La

adición de humectante resulta también beneficiosa desde un punto de vista energético pues permite obtener buenos grados de blanco en tiempos más cortos y condiciones de electrólisis más suaves. La reutilización del electrolito en estrategias con interrupción o disminución de la corriente aplicada conduce a consumos eléctricos específicos más reducidos. Finalmente, el incremento de temperatura del baño, si bien contribuye a rebajar los consumos eléctricos de la electrólisis, no resulta ventajoso si se considera el gasto de la etapa térmica.

5.2 Caracterización superficial de tejidos blanqueados

La variación del grado de blanco producida durante los tratamientos electroquímicos estudiados en este capítulo está acompañada por cambios en la composición y estructura química de la superficie del tejido. Dichos cambios de la química superficial se han estudiado por medio de XPS y FTIR-ATR y se han comparado con los experimentados por el algodón sometido a tratamientos de blanqueo convencionales. Desde el punto de vista morfológico, la microscopía SEM no revela alteraciones significativas tras los tratamientos.

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica XPS se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Durante el proceso de blanqueo mediante electrogeneración de cloro activo se observa un aumento progresivo en el grado

de oxidación de la superficie de la fibra, que se expresa en un aumento en el cociente O/C. Al mismo tiempo, se advierte una ligera cloración de estructuras hidrocarbonadas superficiales ($Cl/C_{\max} \sim 0.006$). Para tiempos de tratamiento semejantes, los valores de los cocientes O/C y Cl/C son comparables a los encontrados en el blanqueo químico con lejía. El aumento de la temperatura del baño implica que se alcancen valores de O/C más elevados, sin un aumento significativo del grado de cloración. En todos los casos, el valor de O/C es sensiblemente inferior al obtenido en los procesos de descrudado alcalino y blanqueo químico con peróxido.

2. La extensión de la oxidación superficial es mayor cuando el tratamiento de blanqueo electroquímico se realiza con la configuración 'in situ'. La mayor eficiencia en la oxidación superficial del tratamiento 'in situ' se produce en las fases iniciales de la electrolisis. Después la variación del cociente O/C se produce de forma lineal con una constante de orden cero, $k_0 \sim 1.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, similar al tratamiento 'ex situ'.
3. El incremento de la razón O/C supone un incremento en la concentración de especies oxigenadas con grupos C-O/C-OH, mientras que desciende el contenido de grupos C-C/C-H, así como de otras funcionalidades con mayor contenido en oxígeno (C=O/O-C-O y COOH/O=C-O) en las capas más superficiales de las fibras de algodón. Estas tendencias se observan tanto en los tratamientos 'in situ' como 'ex situ', aunque en el primer caso se observa un aumento más rápido de las

funcionalidades C–O/C–OH en los estadios iniciales de la electrolisis. Al realizar el tratamiento de blanqueo a mayor temperatura se incrementa el porcentaje de todos los grupos funcionales oxigenados superficiales, especialmente C–O/C–OH.

Los espectros de absorción FTIR-ATR ponen de manifiesto que:

1. El tratamiento de blanqueo electroquímico del algodón crudo estudiado en este capítulo ocurre con la eliminación de estructuras químicas relacionadas con las vibraciones a 2916, 2850 (tensión C–H metilénico de componentes de ceras y grasas), 1540 cm^{-1} (deformación NH en material proteico) y . 1730 cm^{-1} (tensión C=O en grupos éster en grasas y posiblemente materia péctica y hemicelulosas). La eliminación de hidrocarburos y aldehídos alifáticos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos presentes en ceras y grasas de la cutícula y pared primaria, y la exposición de una superficie más rica en polisacáridos no celulósicos y componentes celulósicos explica la disminución de los componentes C–C, C=O y O=C–O al pico de fotoemisión C1s y el aumento de la contribución C–O.
2. La vibración de tensión de OH asociada al sistema de enlace de hidrógeno de la celulosa no experimenta ninguna modificación destacable como consecuencia del proceso de blanqueo electroquímico. Además su intensidad se mantiene aproximadamente constante. De igual forma no se advierte

ningún cambio en la región espectral de vibraciones de esqueleto de la celulosa y enlaces C–O–C de celulosa, pectinas y hemicelulosas. Ello significa que la técnica FT-IR-ATR no tiene la sensibilidad superficial suficiente como para identificar cambios en el grado de oxidación de pectinas, hemicelulosa y la propia celulosa.

3. En los tejidos de algodón sometidos al blanqueo químico con lejía se observan los mismos cambios en el espectro de absorción que los mencionados en punto 1. Por el contrario, los tratamientos de descrudado alcalino y blanqueo químico con peróxido de hidrógeno implican una desaparición total de las bandas de CH metilénico (2916 y 2850 cm^{-1}) y de carbonilo/amida (1730 y 1530 cm^{-1}), lo que evidencia una eliminación más eficiente de componentes no celulósicos.
4. En las fases iniciales del proceso de blanqueo se registra una disminución acusada en la intensidad de la banda de tensión CH ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) y en la banda de tensión de carbonilo (1730 cm^{-1}) para luego estabilizarse. Análogamente, el cociente $A_{\text{OH}}/A_{\text{CH}}$ experimenta un brusco aumento inicial y un crecimiento casi lineal más suave a tiempos de electrolisis más largos, de modo semejante a la relación O/C.

Analizados de manera conjunta, los datos ofrecidos por las técnicas de análisis superficial empleadas, sugieren que no se puede establecer una correlación sencilla entre los incrementos en el grado de blanco del algodón en función del tiempo de tratamiento

electroquímico y las variaciones observadas en las estructuras químicas superficiales de la fibra. Tan sólo en las fases iniciales de la electrolisis se observa una correspondencia entre el aumento del grado de blanco y los diferentes parámetros característicos de la composición química superficial (relación O/C, relación A_{OH}/A_{CH}) tiempos más largos, el grado de blanco aumenta hasta estabilizarse, mientras que las relaciones cuantitativas relativas a la composición superficial aumentan de forma continua. Otros hechos que apoyan esta conclusión son: el importante incremento de la razón O/C contra el ligero incremento de WI observado en los tratamientos electrolíticos a temperatura elevada y el gran incremento de WI contra la constancia de la razón O/C observados en los tratamientos de blanqueo de tejidos descrudados

En definitiva, se demuestra que ninguna de las técnicas de análisis químico superficial empleadas en esta tesis resulta apropiada para detectar de forma específica la eliminación de materia coloreada del algodón, probablemente como consecuencia de que los grupos cromóforos se encuentran en concentraciones relativas demasiado bajas.

Desde el punto de vista morfológico, la microscopía SEM revela que ninguno de los tratamientos produce un adelgazamiento importante de las fibras, ni alteración de su forma, aunque sí un cierto aumento de la rugosidad superficial. Esto es consecuencia de que la estructura fibrosa desordenada de las partes más internas de la pared primaria

queda al descubierto al ser parcialmente eliminados los componentes hidrófobos y no celulósicos de la cutícula y de la pared primaria.

5.3 Degradación de los tejidos

La degradación experimentada por el tejido de algodón como consecuencia del proceso de blanqueo por electro-generación de cloro activo se ha evaluado mediante medidas del grado de polimerización de la celulosa y de resistencia a la tracción de probetas de tela e hilos.

De los distintos ensayos realizados se desprende que:

1. En el intervalo de pH 7-11.5, la resistencia a la tracción de los tejidos sigue una tendencia descendente a lo largo del tratamiento electrolítico de blanqueo, pero los valores se mantienen dentro del intervalo de desviación típica centrado en la resistencia del tejido crudo original y por encima del umbral aceptable de pérdida (25 %). El comportamiento es semejante para los diferentes tratamientos, a excepción del tratamiento 'in situ' con configuración 'cátodo+ánodo+tejido' a 1.0 A, para el que se observa un descenso importante de la resistencia. En medio fuertemente ácido (pH 2) el tejido experimenta una degradación importante sin alcanzar altos valores de WI. El aumento de la temperatura de trabajo hasta 65 °C también produce una disminución severa de la resistencia.

2. La resistencia a la tracción de los hilos evoluciona de forma semejante: excepto a tiempos largos de electrolisis, no se observan pérdidas. En electrolisis 'in situ' a 1.0 A en configuración 'ánodo+tejido+cátodo' este rango se limita a 120 min. Paralelamente a la resistencia del tejido, el desarrollo del grado de blanco va en severo detrimento de la resistencia de los hilos durante el blanqueo a 1.0 A y con la configuración 'cátodo+ánodo+tejido'.
3. En presencia de humectante los datos de resistencia a la tracción de hilos y de tejido son algo contradictorios. En el primer caso la resistencia no sufre variación importante a 0.5 A y sí se observa una tendencia descendente más acusada que en ausencia de humectante a 1.0 A, mientras que en el segundo caso se aprecia un descenso de la resistencia en todas las condiciones. En los tratamientos de lotes sucesivos llevados a cabo en presencia de humectante, se registra una pequeña pérdida de resistencia del tejido en comparación a los tratamientos equivalentes sin humectante.
4. El blanqueo electroquímico de tejidos previamente descrudados permite obtener excelentes grados de blanco sin reducir de forma reseñable la resistencia a la tracción de los hilos ni del tejido, salvo en las condiciones más agresivas de electrolisis (tiempos de exposición largos, alta corriente y elevada temperatura).
5. A escala molecular, el tratamiento electrolítico de blanqueo implica un acortamiento progresivo de la longitud de las

cadenas de celulosa. El descenso del grado de polimerización es más importante y rápido al aumentar la corriente de electrolisis. También es más acusado en los tratamientos ‘in situ’ que en los ‘ex situ’.

En términos generales, los resultados de este apartado indican que, seleccionando las condiciones de operación adecuadas, el blanqueo mediante electro-generación de cloro activo permite alcanzar grados de blanco óptimos sin comprometer seriamente las propiedades mecánicas del tejido. El deterioro de las fibras es inferior al observado al tratamiento equivalente de blanqueo químico con hipoclorito y comparable al obtenido mediante el blanqueo químico con peróxido de hidrógeno.

5.4 Evolución del contenido en materia orgánica

Durante el proceso electrolítico de blanqueo, el ataque del cloro activo produce la disolución de parte del material textil, contribuyendo así a incrementar la carga de materia orgánica del baño electrolítico, expresado en forma de Carbono Orgánico Total, COT.

La variación del COT se ha analizado durante tratamientos ‘ex situ’ y se ha encontrado que aumenta de forma prácticamente lineal con el tiempo de proceso, y con una pendiente (velocidad) que aumenta con la corriente aplicada y la temperatura.

En presencia de una mínima concentración humectante (200 µg/L), la carga contaminante se multiplica por 10, lo que se atribuye al incremento de la mojabilidad del tejido, a una oxidación más eficiente de los componentes celulósicos y no celulósicos de las fibras y la disolución de mayor cantidad de productos de su degradación parcial.

Los tratamientos por lotes con reutilización de electrolito reducen de forma sustancial la cantidad de materia orgánica liberada por unidad de masa de tejido tratado, probablemente debido a que la celda electroquímica puede funcionar como reactor para la eliminación de materia orgánica (combustión electroquímica). Por ello, este tipo de estrategias presentan un impacto medioambiental reducido en comparación con una etapa elemental equivalente.

6 Referencias

1. Cegarra Sánchez, J. *Fundamentos y tecnología del blanqueo de materias textiles*. (Ediciones UPC, 1997).
2. Cegarra Sánchez, J. *Introducción al blanqueo de materias textiles*. (D.L., 1966).
3. Rajeshwar, K. & Ibanez, J. G. in *Environmental Electrochemistry* 361–497 (Elsevier, 1997).
4. Simonsson, D. *Electrochemistry for a Cleaner Environment. Chem. Soc. Rev.* **26**, 181–189 (1997).
5. Pletcher, D. & Walsh, F. C. in *Industrial Electrochemistry* 331–384 (Springer Netherlands, 1993).

6. Martínez-Huitle, C. A. & Brillas, E. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 1998–2005 (2008).
7. Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **166–167**, 603–643 (2015).
8. Ministerio de Sanidad y Consumo. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. *Boe* 1–38 (2013).
9. EPA. Interim Drinking Water Health Advisory For Perchlorate. 49 (2008).
10. Black & Veatch Corporation. in *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants* 68–173 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
11. Deborde, M. & von Gunten, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment- Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Res.* **42**, 13–51 (2008).
12. Bergmann, M. E. H., Koparal, a. S. & Iourtchouk, T. Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Formation of Halogenate and Perhalogenate Species: A Critical Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**, 348–390 (2014).
13. Czarnetzki, L. R. & Janssen, L. J. J. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂/TiO₂ anode. *J. Appl. Electrochem.* **22**, 315–324 (1992).

14. Neodo, S., Rosestolato, D., Ferro, S. & De Battisti, A. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochim. Acta* **80**, 282–291 (2012).
15. Hubler, D. K., Baygents, J. C., Chaplin, B. P. & Farrell, J. Understanding Chlorite and Chlorate Formation Associated with Hypochlorite Generation at Boron Doped Diamond Film Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **161**, E182–E189 (2014).
16. Jung, Y. J., Baek, K. W., Oh, B. S. & Kang, J. W. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Res.* **44**, 5345–5355 (2010).
17. Jeong, J., Kim, C. & Yoon, J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Res.* **43**, 895–901 (2009).
18. Pillai, K. C., Kwon, T. O., Park, B. B. & Moon, I. S. Studies on process parameters for chlorine dioxide production using IrO₂ anode in an un-divided electrochemical cell. *J. Hazard. Mater.* **164**, 812–9 (2009).
19. Bergmann, M. E. H. in *Electrochemistry for the Environment* (eds. Comninellis, C. & Chen, G.) 163–204 (Springer New York, 2010).
20. Lewis, K. A. in *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants* 452–527 (John Wiley & Sons, Inc.,

- 2010).
21. Ibl, N. & Vogt, H. in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* 167–250 (Springer US, 1981).
 22. Azizi, O., Hubler, D., Schrader, G., Farrell, J. & Chaplin, B. P. Mechanism of perchlorate formation on boron-doped diamond film anodes. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 10582–10590 (2011).
 23. Sánchez-Carretero, A., Sáez, C., Cañizares, P. & Rodrigo, M. A. Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. *Chem. Eng. J.* **166**, 710–714 (2011).
 24. Black & Veatch Corporation. in *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants* 452–527 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
 25. Zhang, C. *et al.* Influence of cations during Orange-II degradation on boron-doped diamond electrode. *J. Electroanal. Chem.* **638**, 91–99 (2010).
 26. Fathollahi, F., Javanbakht, M., Norouzi, P. & Ganjali, M. R. Comparison of morphology, stability and electrocatalytic properties of Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ and Ru_{0.3}Ti_{0.4}Ir_{0.3}O₂ coated titanium anodes. *Russ. J. Electrochem.* **47**, 1281–1286 (2011).
 27. Kraft, A. *et al.* Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* **29**, 861–868 (1999).
 28. Rajkumar, D., Kim, J. G. & Palanivelu, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. *Chem. Eng. Technol.* **28**, 98–105 (2005).
 29. Szyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S. N., Daniele, S. & De

- Faveri, M. D. Electrochemical Oxidation of Dyeing Baths Bearing Disperse Dyes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3241–3248 (2000).
30. Jojoa-Sierra, S. D., Silva-Agredo, J., Herrera-Calderon, E. & Torres-Palma, R. A. Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes. *Sci. Total Environ.* (2016).
31. Amstutz, V., Katsaounis, A., Kapalka, A., Comminellis, C. & Udert, K. M. Effects of carbonate on the electrolytic removal of ammonia and urea from urine with thermally prepared IrO₂ electrodes. *J. Appl. Electrochem.* **42**, 787–795 (2012).
32. Zhang, J. & Oloman, C. W. Electro-oxidation of carbonate in aqueous solution on a platinum rotating ring disk electrode. *J. Appl. Electrochem.* **35**, 945–953 (2005).
33. Ruiz, E. J., Ortega-Borges, R., Jurado, J. L., Chapman, T. W. & Meas, Y. Simultaneous anodic and cathodic production of sodium percarbonate in aqueous solution. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, E1–E4 (2008).
34. Saha, M. S., Furuta, T. & Nishiki, Y. Conversion of carbon dioxide to peroxycarbonate at boron-doped diamond electrode. *Electrochem. commun.* **6**, 201–204 (2004).
35. Boxall, C. & Kelsall, G. H. Hypochlorite electrogeneration. II Thermodynamics and kinetic-model of the anode reaction layer. in *Electrochemical Engineering And the Enviroment* **92**, 59–70 (1992).
36. Gacén Guillén, J. & Maillo Garrido, J. *Algodón y celulosa : estructura y propiedades.* (Universitat Politècnica de

- Catalunya, 1987).
37. Bautista Pérez, L. Tratamiento de tejidos de algodón con ozono: Análisis de las variables del proceso, aproximación cinética, estudio del envejecimiento y caracterización superficial. (Universitat Politècnica de Catalunya, 2012).
 38. Dochia, M., Sirghie, C., Kozłowski, R. M. & Roskwitalski, Z. in *Handbook of Natural Fibres* (ed. Kozłowski, R. M.) 11–23 (Elsevier, 2012).
 39. Hickman, W. S. in *Cellulosics Dyeing* (ed. Shore, J.) 81–151 (Society of Dyers and Colourists, 1995).
 40. Juniper, B. in *Plant Cuticles, an Integrated Functional Approach* (ed. Kerstiens, G.). *New Phytol.* **137**, 371–372 (Bios Scientific Publishers Ltd, 1997).
 41. Hsieh, Y. L. in *Cotton: Science and technology* (eds. Gordon, S. & Hsieh, Y. L.) 3–34 (Woodhead Publishing Limited, 2007).
 42. Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S. W. & Powell, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database 20, Version 4.1. (2012). Available at: <https://srdata.nist.gov/xps/>. (Accessed: 19th November 2017)
 43. Laine, J., Stenius, P., Carlsson, G. & Ström, G. Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose* **1**, 145–160 (1994).
 44. Buchert, J., Pere, J., Johansson, L.-S. & Campbell, J. M. Analysis of the Surface Chemistry of Linen and Cotton Fabrics. *Text. Res. J.* **71**, 626–629 (2001).
 45. Topalovic, T. *et al.* Analysis of the effects of catalytic bleaching on cotton. *Cellulose* **14**, 385–400 (2007).

46. Mitchell, R., Carr, C. M., Parfitt, M., Vickerman, J. C. & Jones, C. Surface chemical analysis of raw cotton fibres and associated materials. *Cellulose* **12**, 629–639 (2005).
47. Varma, A. J. X-ray photoelectron spectroscopic study of wood lignins. *Carbohydr. Polym.* **4**, 315–318 (1984).
48. Fengel, D. *11 Structural changes of cellulose and their effects on the OH / CH₂ valency vibration range in FTIR spectra. Cellucon '93 Proceedings: Physico-Chemical Aspects and Industrial Applications* (Woodhead Publishing Limited, 1995).
49. Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H. & Hinterstoisser, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.* **36**, 23–40 (2004).
50. Kokot, S., Czarnik-Matuszewicz, B. & Ozaki, Y. Two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis studies of temperature-dependent IR spectra of cotton-cellulose. *Biopolymers* **67**, 456–69 (2002).
51. Abidi, N., Cabrales, L. & Haigler, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* **100**, 9–16 (2014).
52. Céline, A., Gonçalves, O., Jacquemin, F. & Fréour, S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* **101**, 163–170 (2014).
53. Hartzell-Lawson, M. M. & Hsieh, Y.-L. Characterizing the Noncellulosics in Developing Cotton Fibers. *Text. Res. J.* **70**,

- 810–819 (2000).
54. Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, S. E. in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 289–325 (Academic Press, 1990).
 55. Fan, M., Dai, D. & Huang, B. in *Fourier Transform - Materials Analysis* (ed. Salih, S.) 45–68 (InTech, 2012). doi:10.5772/2659
 56. Nevell, T. P. in *Cellulosics Dyeing* (ed. Shore, J.) 1–80 (Society of Dyers and Colourists, 1995).
 57. Hearle, J. W. S. in *Cotton: Science and technology* (eds. Gordon, S. & Hsieh, Y.-L.) 35–67 (Woodhead Publishing Limited, 2007).
 58. Chung, C., Lee, M. & Choe, E. K. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* **58**, 417–420 (2004).
 59. The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Edition. in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* (1982).
 60. Wakelyn, P. J. *et al.* in *Cotton Fiber Chemistry and Technology* 23–68 (CRC Press, 2006).
 61. Hasani, H. Effect of different processing stages on mechanical and surface properties of cotton knitted fabrics. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **35**, 139–144 (2010).
 62. Wertz, J.-L., Mercier, J. P. & Bédué, O. in *Cellulose Science and Technology* 87–146 (EPFL Press, 2010).
 63. Morton, W. E. & Hearle, J. W. S. in *Physical Properties of Textile Fibres* 274–321 (Elsevier, 2008).
 64. Cegarra Sánchez, J. Blanqueo de hilados de algodón con agua

oxigenada mediante el sistema Avesta-Karrer. *Boletín Intexter del Inst. Investig. Text. y Coop. Ind.* (1958).

5

Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de peróxido de hidrógeno

1 Introducción

En este apartado nos vamos a centrar en el blanqueo de tejidos mediante oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno generado electroquímicamente. Como hemos podido ver en el capítulo 1, este compuesto también es empleado en el blanqueo oxidativo convencional. Al igual que en el capítulo precedente, en este apartado se pretende producir el reactivo que va a realizar el blanqueo, en este caso el peróxido de hidrógeno, de manera electroquímica evitando así

el almacenaje y la manipulación del mismo. Sin embargo, a diferencia del método de blanqueo por electro-cloración, en el que se generaba cloro activo anódicamente, en esta ocasión el agente oxidante se formará en el cátodo mediante una reacción de electro-reducción.

Este capítulo se ha dividido en tres apartados. En el primero se describen conceptos básicos sobre las técnicas empleadas: la electro-oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno y la técnica electro-Fenton. Seguidamente se detallan las características de los experimentos realizados (tipo de electrodos, tipo y configuración de celda electroquímica y condiciones experimentales). Finalmente se describe y discute los resultados obtenidos.

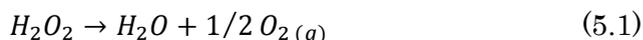
2 Técnicas electroquímicas de oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno.

2.1 Electro-oxidación indirecta con peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ha sido tradicionalmente uno de los oxidantes químicos ($E^\circ = 1.76$ V vs. ENH)¹ empleados en los tratamientos de blanqueo de tejidos de algodón. Además este oxidante ha sido empleado también en tratamientos de blanqueo de pulpa de celulosa, como desinfectante en aplicaciones médicas e industriales y en tratamientos de agua.² En este último campo ha

surgido la mayoría del conocimiento disponible, existiendo gran número de publicaciones al respecto sobre la eliminación de contaminantes,³ colorantes,⁴ etc.

El peróxido de hidrógeno está considerado como un agente oxidante no contaminante, como consecuencia de que los productos de su descomposición son agua y oxígeno gas, según la reacción 5.1, que transcurre a través de radicales libres altamente reactivos como intermediarios:⁵

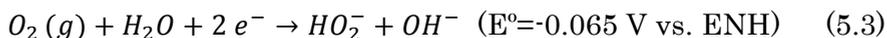
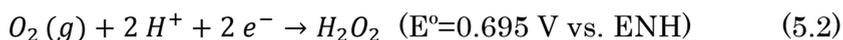


El peróxido de hidrógeno se produce a escala industrial mediante el denominado proceso de oxidación de la antraquinona, consistente en la autooxidación de 2-alcohol-antrahidroquinona.⁵ Una alternativa a este método consiste en la producción de peróxido de hidrógeno por vía electroquímica.^{2,6,7}

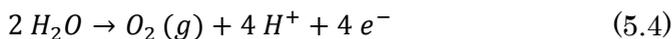
Al igual que con los tratamientos de electro-oxidación indirecta con cloro activo, con esta técnica se evita el transporte y almacenaje de disoluciones concentradas de peróxido de hidrógeno, y se pueden rebajar los costes materiales derivados del consumo de álcalis necesario para neutralizar el pH ácido del peróxido de hidrógeno comercial estabilizado y llevarlo hasta el pH alcalino del licor de blanqueo. Así, la generación 'in situ' permite ahorrar costes de estabilización y de neutralización del baño de blanqueo. Es por ello que los tratamientos electroquímicos para producción de peróxido de hidrógeno son adecuados para producción a pequeña escala y para

producción en planta.⁸

La electro-generación de peróxido de hidrógeno se fundamenta en la reacción de reducción del oxígeno, la cual sucede en el cátodo, según la reacción 5.2 para medio ácido⁹ o según la reacción 5.3 para medio básico:¹⁰

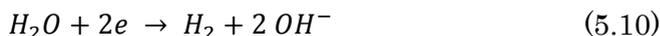
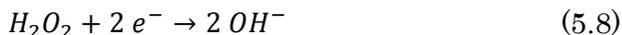
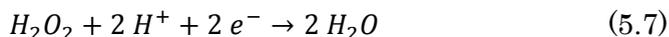
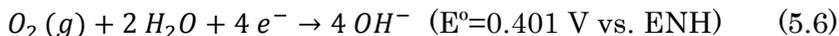
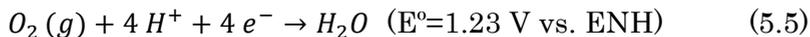


Mientras en el ánodo se está produciendo la oxidación del agua por medio de la reacción 5.4, siempre que se emplee un electrolito como el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y no un cloruro.



La producción y estabilidad del peróxido de hidrógeno producido depende de la naturaleza del cátodo, temperatura, corriente/voltaje aplicados y otros factores como la configuración de la celda (con o sin separación de compartimentos)⁹

En la optimización del proceso se ha de evitar o minimizar las reacciones parásitas que puedan afectar a una pérdida de la producción y a una disminución de la eficiencia en corriente. Estas reacciones son la reducción directa de oxígeno a agua (medio ácido, ec. 5.5) o iones hidroxilo (medio básico, ec. 5.6) con transferencia de 4 electrones, la reducción bielectrónica de peróxido de hidrógeno formado a agua (medio ácido, ec. 5.7) u OH^- (medio básico, ec. 5.8) y la reducción de protones o agua a gas hidrógeno (ecs. 5.9 y 5.10):^{9,11}



Así pues, es preceptivo seleccionar un material catalizador adecuado para el cátodo, que promocióne la reducción bielectrónica de oxígeno en detrimento de la reducción directa con 4 electrones. Los materiales carbonosos han demostrado una gran efectividad como catalizadores de bajo coste.¹² Por otro lado, para impedir o minimizar las reacciones 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 se hace necesario restringir el potencial del cátodo a un intervalo de valores adecuado, lo que implica a su vez una restricción en los valores posibles de densidad de corriente.

Además, la velocidad de la reacción y la cantidad de peróxido de hidrógeno producido está limitada por la baja solubilidad del oxígeno en disolución acuosa. Por esta razón es esencial suministrar un flujo de O_2 suficiente a través de la disolución para que se mantenga saturada de oxígeno. Por el mismo motivo, la transferencia gas-líquido debe ser lo más eficiente posible. Para la producción de peróxido de hidrógeno es necesaria la elección de un material carbonoso, preferiblemente de alta área superficial específica, como

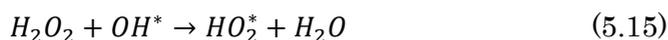
cátodo.⁸ Entre los materiales adecuados se ha empleado electrodos tridimensionales como fieltro de carbón,¹³ la esponja de carbón,¹⁴ fibra de carbón activado¹⁵ o carbón vítreo reticulado.¹⁶

También son particularmente apropiados los denominados electrodos de difusión de gas (GDE), que se caracterizan por poseer una estructura porosa carbonosa dotada de canales hidrófobos que facilitan un suministro eficiente de gas oxígeno a la interfaz electrodo/electrolito, eliminando las limitaciones de transporte de materia.²

Junto con las reacciones parásitas anteriores hay que tener en cuenta la propia descomposición química de peróxido de hidrógeno según la ec. 5.1. Adicionalmente, en el caso de usar células sin dividir, el peróxido de hidrógeno es también oxidado a oxígeno en el ánodo por medio de las reacciones 5.11 y 5.12, en las que intervienen radicales hidroperoxilo como intermediarios:^{9,17}



En algunos ánodos la oxidación de peróxido de hidrógeno se produce por reacción con radicales hidroxilo adsorbidos, que surgen como especies intermediarias reactivas en la oxidación de agua (ec. 5.13) o de los grupos OH^- (ec. 5.14) para descargar oxígeno:¹⁷

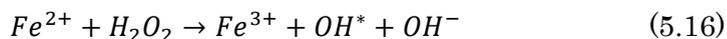


Con todo lo anterior se puede ver la problemática encontrada por diversos autores a la hora de producir peróxido de hidrógeno por medio electroquímico y la dificultad de alcanzar rendimientos de eficiencia en corriente superiores al 50% en celdas no divididas.¹⁷

2.2 Electro-Fenton

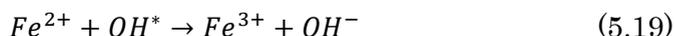
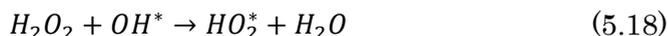
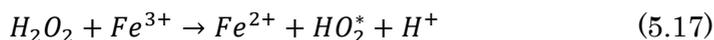
Previamente a la definición del proceso electro-Fenton, vamos a proceder a la definición de la reacción Fenton, desarrollada y publicada en 1894 en un estudio donde se analizaba la oxidación del ácido tartárico con peróxido de hidrógeno en presencia de hierro.¹⁸ La capacidad oxidativa de esta reacción se ha visto confirmada mediante diversas publicaciones en el tratamiento de compuestos orgánicos³ y herbicidas,^{19,20} obteniéndose unos efluentes menos dañinos para posteriormente realizar los tratamiento biológicos.

A pesar de que esta reacción tiene más de un siglo, aún hoy en día hay fuertes controversias en la naturaleza de las especies oxidantes.²¹ En esta reacción los radicales hidroxilo son generados en presencia del ión ferroso (Fe^{2+}) y de peróxido de hidrógeno en medio ácido. La reacción química Fenton (ec. 5.16) está considerada como una reacción de oxidación en la que el ion ferroso actúa como catalizador.^{22,23}



En la reacción de Fenton, el Fe^{2+} es un catalizador puesto que no se consume completamente sino que se regenera parcialmente por la reacción Fenton-like (eq. 5.17). En esta etapa el ión férrico se

transforma en ión ferroso, al tiempo que se consume peróxido de hidrogeno y se generan radicales hidroperoxilo (HO_2^*) de un poder oxidante considerablemente menor. Las etapas 5.16 y 5.17 se pueden ver afectadas por la eliminación de radicales reactivos en las reacciones competitivas 5.18 y 5.19 que pudieran darse en el medio.^{9,24}



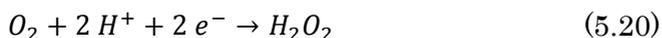
Los procesos Fenton exigen un control exhaustivo del pH de la disolución dado que si el pH es demasiado ácido ($pH < 2.5$) los protones tienen el efecto de no permitir la formación de radicales hidroxilo, inhibiendo por tanto la reacción 5.16, mientras que si el pH es demasiado alto ($pH > 4.0$) los iones Fe^{2+} se hidrolizan llegando a formar $Fe(OH)_2$. En el caso de ión férrico la precipitación del $Fe(OH)_3$ empieza a pH superiores a 5.^{19,20}. Los valores óptimos de pH se encuentran entre 2.8–3, donde la reacción puede propagarse por el carácter catalítico del par Fe^{2+}/Fe^{3+} .⁹

Además del pH, es también muy importante la relación entre las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 , R . Si $R > 2$, la reacción Fenton empieza con la producción de OH^* según 5.16, pero tanto el peróxido de hidrógeno y el ión ferroso se consumen en minutos. Si $R = 1$ se produce una brusca disminución inicial del peróxido de hidrógeno para después continuar con una descomposición más lenta de este. Si $R < 1$, se produce una descomposición regular del peróxido de

hidrógeno.²⁵

La temperatura también afecta al proceso; por un lado el incremento de la temperatura mejora la cinética de las reacciones, pero a la vez facilita la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.^{9,23}

La técnica electro-Fenton (EF) es una técnica electroquímica de oxidación avanzada para la descontaminación de aguas, que ha experimentado un gran desarrollo como consecuencia de la gran eficacia demostrada en la descontaminación de aguas con pesticidas, herbicidas, colorantes, productos farmacéuticos y cosméticos.⁹ Se basa en la generación electroquímica de peróxido de hidrógeno en presencia de Fe^{2+} como catalizador. Al combinarse ambos reactivos se inicia la reacción de Fenton y se produce radicales OH^* . Las ventajas que ofrece el proceso electro-Fenton residen en la continua generación electroquímica de peróxido de hidrogeno mediante la reducción catódica de oxígeno en el cátodo por la reacción (ec. 5.20), así como que en el cátodo también se produce la regeneración electroquímica del ion ferroso (Fe^{2+}) por la reacción (ec. 5.21) de reducción del ión férrico (Fe^{3+}). ($E^0 = 0.77$ V vs. ENH).^{9,16}



Al igual que las técnicas de generación electroquímica de peróxido de hidrógeno, el tratamiento electro-Fenton se puede llevar a cabo tanto en células divididas como en células sin dividir. Estas últimas

ofrecen la ventaja de aprovechar los radicales hidróxilo y otras especies reactivas de oxígeno formadas en el ánodo.⁹

La figura 5.1 muestra un esquema²⁶ que describe el proceso de electro-Fenton de producción de radicales hidróxilo en una celda dividida. En dicha figura se muestra la regeneración catódica del hierro, así como la generación del peróxido de hidrógeno. También ilustra cómo interactúan ambos reactivos para la formación de los radicales hidróxilo y cómo éstos atacan a un sustrato orgánico presente en el medio para producir su mineralización, es decir el transformarlo en agua y dióxido de carbono.

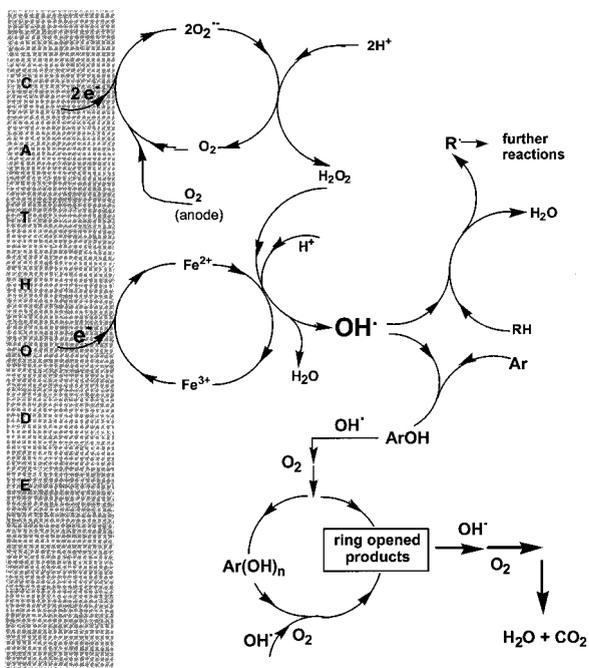


Figura 5.1. Representación esquemática de las principales reacciones implicadas en el proceso electro-Fenton²⁶

3 Experimental

3.1 Reactivos, materiales y equipamiento

Todos los experimentos de este capítulo se han realizado en celdas cilíndricas discontinuas, ya sea con o sin división de compartimentos. Los esquemas de las celdas se ilustran en la figura 3.4 (Cap. 3). Como electrolito soporte se ha empleado Na_2SO_4 (Merck, grado ACS, >99.0 %) o $NaOH$ (Merck, grado ACS, >99.0 %), según el caso. Las disoluciones se prepararon utilizando agua osmotizada (Sociedad Española de Tratamiento de Aguas mod. OSMO BL6). Las disoluciones de Na_2SO_4 se acidularon mediante adición de H_2SO_4 (VWR Chemicals, 98 %) de concentración 1 M hasta pH 3. El oxígeno se alimentó a las disoluciones electrolíticas mediante burbujeo continuo de una corriente de aire comprimido o de oxígeno puro (Carbuos metálicos, 99,995%). El caudal de gas se ajustó con ayuda de un caudalímetro de gases (Key Instruments™ Flo-Rite™, con un rango de caudal de entre 0-1 l/min). Las disoluciones se agitaron continuamente mediante una agitador magnético (mod. Agimatic N, JP Selecta) a 1000 rpm.

Como se ha puesto de manifiesto en el apartado 2.1, los materiales carbonosos son cátodos excelentes para la producción electroquímica eficiente de peróxido de hidrógeno. En esta tesis hemos empleado fieltro de carbón, que es un material muy barato y que ha demostrado muy buenos resultados en la generación electroquímica de H_2O_2 .²⁷ El fieltro se lavó con agua destilada. El agua remanente se eliminó extendiendo el fieltro sobre un papel de filtro adsorbente y

por secado a 60° C durante 12 h. Posteriormente, los cátodos se activaron mediante pre-electrolisis durante un periodo de 3 h. Como ánodo se ha utilizado *Pt* o bien un electrodo tipo DSA® fabricado en nuestro laboratorio.

El dispositivo experimental necesario para la realización de las electrolisis se detalla en el capítulo 3 (Figs. 3.7 y 3.8). El control de la temperatura de la celda se llevó a cabo introduciéndola en un baño de agua provisto de un termostato de inmersión (mod. Tecron Bio, JP Selecta).

3.2 Electrolisis en celdas sin dividir

Los experimentos llevados a cabo en célula no dividida han sido realizados en una celda cilíndrica discontinua tal como se muestra en la figura 3.4.b (capítulo 3). En todos los casos se ha empleado como electrolito Na_2SO_4 50 mM cuyo pH se ajustó hasta alcanzar el rango de 3 mediante adición de gotas de H_2SO_4 1M. Como ánodo se empleó un electrodo de platino de la figura 3.9 (capítulo 3).

En los experimentos de producción electroquímica de H_2O_2 , la celda tiene una capacidad de 1L y 10.5 cm de diámetro y se trató un volumen de 850 mL de electrolito. Como cátodo se empleó un fieltro de carbón de 5 mm de espesor con un área aparente de 270 cm².

En los experimentos electro-Fenton, la celda tiene una capacidad de 250mL y 6.0 cm de diámetro y en ella se ha tratado un volumen de

220 mL de electrolito. Como cátodo se ha empleado un fieltro de carbón de 5 mm de espesor con un área aparente de 120 cm². Al electrolito soporte se ha añadido Fe^{2+} (en forma de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck, grado ACS, 99.5 %) en una concentración que varía entre 0.05-0.25 mM.

El oxígeno se suministró al electrolito mediante burbujeo continuo de un flujo de aire comprimido. Se hizo un experimento previo y se determinó que el caudal de aire óptimo era de 1 L/min.

3.3 Electrolisis en celdas divididas

Los experimentos llevados a cabo en célula dividida han sido realizados en el reactor que se muestra en la figura 3.4.a (capítulo 3), usando un volumen de 250 mL tanto de anolito como de catolito.

En los experimentos de producción electroquímica de H_2O_2 se ha empleado como anolito Na_2SO_4 0.1M, acidulado hasta pH 3 mediante adición de H_2SO_4 1M gota a gota; como catolito se ha empleado $NaOH$ 0.1M a 1.0 M. El ánodo utilizado ha sido un electrodo de tipo DSA®, $Ti/SnO_2 - Sb(3.25) - Ru(9.75) - Pt(3)$, fabricado en nuestro laboratorio, con un área de 240 cm². En el compartimento central catódico se ha introducido un cátodo de fieltro de carbono de 5 mm de espesor y de área aparente 120 cm². Los compartimentos están separados por una membrana catiónica del tipo IONAC®, mod. MC-3470 fabricada por Lanxess-Sybron Chemicals Inc.

Los experimentos de voltamperomería de barrido lineal se efectuaron en la celda dividida descrita en el párrafo anterior y bajo las mismas condiciones. El potencial de electrodo se midió frente a un electrodo de referencia $Ag/AgCl$ conectado a la disolución mediante un capilar Luggin. Los barridos se realizaron desde el potencial a circuito abierto hasta un potencial de -1.7 V a una velocidad de 100 mV/s y temperatura ambiente.

En los experimentos electro-Fenton se han empleado las mismas condiciones experimentales que en la producción electroquímica de H_2O_2 , con la salvedad de la composición del anolito y el catolito. El anolito utilizado ha sido una disolución de Na_2SO_4 y H_2SO_4 , con una concentración total de ion sulfato de 50 mM. El catolito ha sido una disolución de Na_2SO_4 50 mM y Fe^{2+} (como $FeSO_4$) entre 0.05 a 0.25 mM, con su pH ajustado a 3 mediante H_2SO_4 1 M.

En todos los casos se suministró oxígeno al catolito burbujeando de forma continua una corriente de O_2 puro con un caudal de 0.1 L/min.

3.4 Blanqueo de algodón

En todos los experimentos se utilizó un tejido de calada de algodón, que presenta un gramaje de 210 gr/m² y un ligado Jacquard-Raso, con un grado de blanco CIE de 16 ± 2 .

Para su pretratamiento se cortaron porciones de tejido crudo algo más grandes de lo necesario. Previamente al proceso de blanqueo,

dichas muestras se lavaron con agua destilada y se dejaron secar en estufa durante 12 h, a una temperatura de 30°C. Una vez secas se procedió a cortarlas a un tamaño fijo, adecuado para una relación de baño 1:100; por ejemplo, en los experimentos en celda dividida se emplearon telas con una masa de 2.5 g aproximadamente (250 mL de electrolito).

Antes de su introducción en la celda electroquímica correspondiente, cada muestra de tejido se sumergió en electrolito durante 15 minutos, para permitir que éste mojara suficientemente el tejido y penetrara en el interior de los hilos. A continuación, el tejido se introdujo en la célula, colocado en la zona de la cara interior del cátodo (la más próxima al centro del dispositivo). Al finalizar el tratamiento de blanqueo los tejidos se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa a 30°C durante 12 h. Después permanecieron en un desecador hasta la medida del grado de blanco.

3.5 Análisis de peróxido de hidrógeno y cálculo de la eficiencia en corriente

Durante los experimentos de producción electroquímica de H_2O_2 se realizó un seguimiento de la evolución de la concentración de peróxido durante el transcurso de las electrólisis en ausencia de tejido. A intervalos de tiempo seleccionados, se extrajeron muestras de entre 5 mL y 25 μ L del baño electrolítico y se determinó la concentración de peróxido de hidrógeno mediante el método espectrofotométrico de formación del complejo $Ti(IV) - H_2O_2$,

conforme al procedimiento detallado en el apartado 4.4 del capítulo 3, teniéndose en cuenta las pérdidas de volumen en el cálculo de las concentraciones de H_2O_2 . En los casos en que la concentración excedía el rango de la recta de calibrado (Fig. 3.31b, Cap. 3), la muestra se diluyó convenientemente con agua destilada.

La eficiencia en corriente de la generación electroquímica de H_2O_2 se relaciona con su concentración a través de la ecuación 5.22:

$$\eta(\%) = \frac{n \cdot F \cdot c(H_2O_2) \cdot V}{1000 \cdot Q} \cdot 100 \quad (5.22)$$

dónde n representa el número estequiométrico de electrones transferidos (2), F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $c(H_2O_2)$ es la concentración acumulada de peróxido de hidrógeno (mM) en un determinado tiempo, V es el volumen de electrolito (L) y Q es la carga consumida durante la electrólisis (C) en un determinado tiempo.⁹

4 Resultados y discusión

4.1 Producción electroquímica de peróxido de hidrógeno.

4.1.1 Célula sin dividir.

Las electrólisis del baño Na_2SO_4 50 mM, pH 3 se han mantenido un tiempo máximo de tres horas. En todos los experimentos realizados, se observa un rápido aumento de la concentración de peróxido de

hidrógeno durante los primeros 30-60 minutos, para alcanzar finalmente un valor estacionario, que depende de la corriente aplicada. La electrogeneración de H_2O_2 se produce con una eficiencia inicial de entre 25-35 %, que decae rápidamente en el transcurso del proceso. Este comportamiento se ilustra en la figura 5.2, para densidades de corriente aplicadas entre 3 y 6 mA cm⁻². En la tabla 5.1 se muestra las máximas concentraciones de peróxido de hidrógeno alcanzadas para las diferentes densidades de corriente tras experimentos de 3 horas de duración, así como las masas de H_2O_2 producidas y las correspondientes eficiencias en corriente. Se puede observar cómo al incrementarse la corriente aplicada aumenta la concentración estacionaria de H_2O_2 obtenida, hasta alcanzar un máximo de 2.8 mM a una densidad de corriente próxima a ~5 mA/cm². Sin embargo, al superar este valor de corriente la cantidad de H_2O_2 generada decae de nuevo. Otros autores han descrito perfiles de evolución de H_2O_2 semejantes en celdas no divididas,²⁸ aunque la concentración de peróxido acumulada depende de diversos factores como el tipo de material carbonoso del cátodo, el ánodo, la composición y volumen del electrolito y, obviamente, la corriente/potencial catódico aplicados. En términos generales, las eficiencias en corriente obtenidas en nuestros experimentos con fieltro de carbón (Fig. 5.2b) son significativamente inferiores a las publicadas con cátodos de difusión de O_2 basados en negros de carbón-PTFE (~80-50%),^{17,29} pero semejantes a las registradas por otros investigadores usando fieltros o carbón vítreo reticulado^{12,14,28} y superiores a las eficiencias obtenidas con fibras de carbón activado o grafito.¹⁵

La consecución de un valor estable de la concentración se atribuye a que se alcanza un régimen quasi-estacionario en el que el peróxido de hidrógeno se genera y se descompone simultáneamente a velocidades similares.^{2,9,14,29} La principal ruta de eliminación de H_2O_2 es su oxidación en el ánodo,^{7,14,29} según las reacciones (5.11-5.12) ó (5.15), dependiendo de la naturaleza de dicho electrodo. Otras posibles vías de pérdida de H_2O_2 , tales como su descomposición química (ec. 5.1) o su reducción catódica a agua (ec. 5.7), han demostrado ser poco importantes a pH 3.^{7,30,31} Como consecuencia de este comportamiento, la eficiencia en corriente desciende de forma acusada en el transcurso de la electrolisis (Fig. 5.2b). Incluso en los primeros instantes la eficiencia en corriente es notablemente inferior al 100%, a diferencia de lo que sucede en electrolisis llevadas a cabo en medio alcalino (ver sección 4.1.2). Algunos autores han propuesto que esto se debe a que, en medio ácido, la reducción de oxígeno en superficies carbonosas transcurre por un mecanismo en el que compiten la ruta de reducción bieletrónica (ec. 5.2) y la ruta de reducción directa de 4 electrones (ec. 5.5) sin H_2O_2 como intermediario.³⁰ La reducción directa parece ser la principal reacción competitiva en un amplio intervalo de potenciales catódicos,³⁰ pero cuando el potencial se hace demasiado negativo (corrientes aplicadas más altas) empieza a adquirir importancia la formación de H_2 (ec. 5.9) y la producción de H_2O_2 cae. Esta es la explicación más probable para las tendencias observadas en la Fig. 5.2 a densidades de corriente por encima de 5 mA cm^{-2} .

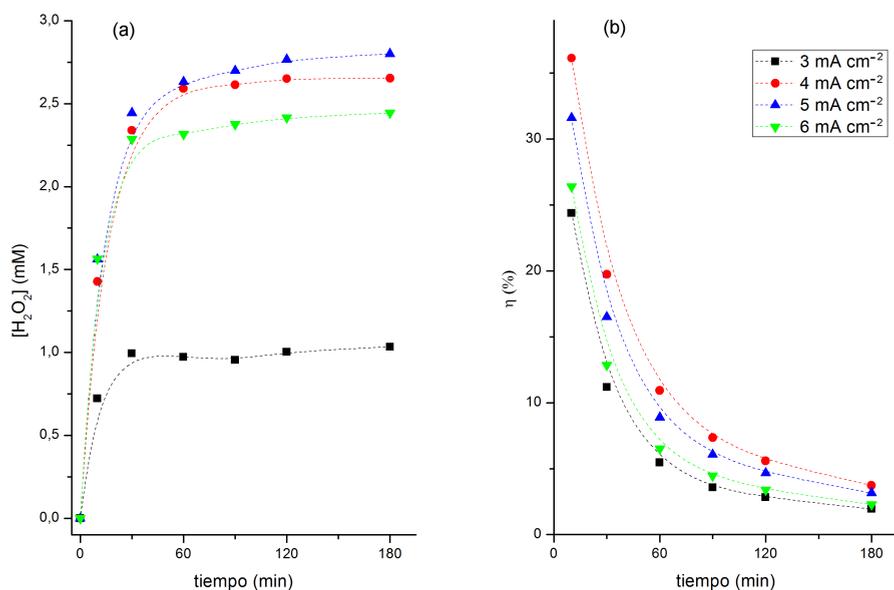


Figura 5. 2. (a) Concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo obtenida en electrolisis galvanostáticas realizadas en células sin dividir a diferentes densidades de corriente, usando un electrolito Na_2SO_4 50 mM, pH 3, y como cátodo un fieltro de carbón. (b) Evolución de la eficiencia en corriente

Tabla 5.1. Producción máxima estacionaria de H_2O_2 y eficiencia en corriente en función de la densidad de corriente

Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	$[H_2O_2]$ mM	Masa H_2O_2 mg	η (%) ^a
3	1,03	29,78	1.93
4	2,65	76.61	3.73
5	2,80	80.94	3.15
6	2,44	70.54	2.29

^a Calculada a 180 min

4.1.2 Célula dividida.

Para seleccionar el rango de corrientes más adecuado para una producción óptima de peróxido de hidrógeno en celda dividida y medio alcalino, evitando en la medida de lo posible las reacciones parásitas, se ha caracterizado previamente el sistema mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV, Linear sweep voltammetry). Se ha comparado la respuesta voltamperométrica de un cátodo de fieltro de carbón en una disolución $NaOH$ 0.1 M libre de oxígeno disuelto y otra saturada de oxígeno. Para ello se burbujeó una corriente de N_2 (en el primer caso) o de O_2 (en el segundo caso) con un caudal de 0.2 L/min durante 5 min antes del inicio del experimento. Este caudal se mantuvo en el transcurso de los barridos voltamperométricos, que se realizaron siempre bajo agitación magnética. En el caso del nitrógeno fue necesario sellar la parte superior de la célula para evitar la entrada de oxígeno atmosférico. En la figura 5.3a se muestran los resultados obtenidos en la voltamperometría.

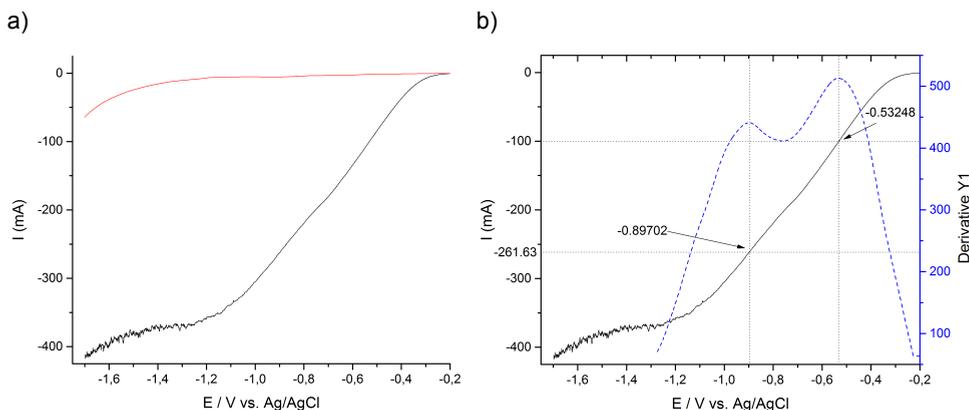


Figura 5.3. (a) Voltamperometría de barrido lineal de un electrodo de fieltro de carbón (200 cm^2) en NaOH 0.1 M . Disolución libre de oxígeno disuelto (línea roja) y saturada de oxígeno (línea negra); b), Primera derivada de la voltamperometría lineal. Velocidad de barrido de 100 mV/s , temperatura 25°C .

La línea roja de la figura 5.3a representa respuesta obtenida en atmósfera de nitrógeno y la línea negra en atmósfera de oxígeno. En ausencia de oxígeno (línea roja, figura 5.3a) se ve un incremento de la corriente catódica entorno a -1.3 V , que corresponde a la generación de hidrógeno por la reducción de agua, de acuerdo a la ecuación 5.10. En presencia de oxígeno (línea negra, figura 5.3a) se distinguen dos ondas catódicas consecutivas, la primera de las cuales (entorno a $-0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) se corresponde con el proceso de formación de peróxido de hidrógeno (ec. 5.3)³⁰, mientras que la segunda implica su reducción bielectrónica (ec. 5.8)³⁰ y se solapa con el proceso de reducción de agua descrito anteriormente. Para delimitar con mayor claridad las regiones de potencial y corriente en que se encuentra cada una de dichas ondas, se realiza la primera derivada (Figura 5.3b) en la que los máximos indican los potenciales de semionda,

$E_{1/2}$. En dicha figura se observa como la primera onda ocurre con una intensidad de -100 mA y la segunda ocurre a una intensidad aproximada de -262 mA. Los valores de $E_{1/2}$ obtenidos en la Fig. 5.3b son muy similares a los publicados por Ponce de León y Pletcher,³² a partir del análisis de curvas corriente/potencial de disoluciones *NaOH* 1M saturadas de aire en cátodo RVC de 60 poros por pulgada.

Teniendo en cuenta la información proporcionada por la voltamperometría de barrido lineal, se procedió a realizar electrolisis galvanostáticas fijando la corriente en el intervalo comprendido entre 150 y 300 mA, para medir la producción de peróxido de hidrógeno. Previamente se ha determinado el caudal idóneo de oxígeno a suministrar. Al no determinarse grandes diferencias con flujos de 0.2 L/min y de 0.1 L/min se ha optado por usar este último en aras de un menor consumo de gas.

Tras las consideraciones anteriores, se muestra en la figura 5.4 la evolución con el tiempo de la concentración de peróxido de hidrógeno para las diferentes corrientes analizadas.

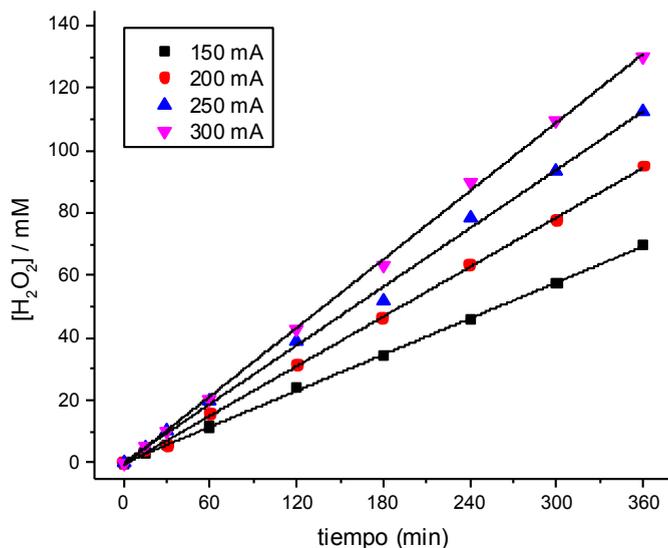


Figura 5.4. Evolución de concentración de peróxido de hidrógeno en célula dividida a temperatura ambiente.

A diferencia de los ensayos con células sin dividir, donde se alcanza un valor estacionario de la concentración de peróxido de hidrógeno a partir de los 30-60 min de electrolisis, en la figura 5.4 se observa un incremento lineal de la misma y una acumulación continuada del producto durante las seis horas de duración de los experimentos. La descomposición del peróxido de hidrógeno se produce por tres vías posibles, 1) el peróxido de hidrógeno se electroreduce a agua en el cátodo, 2) el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua y 3) el peróxido de hidrógeno se oxida a agua a través de la oxidación anódica en el ánodo.²⁸ En células sin dividir al alcanzarse un nivel estacionario vemos que éste se produce por la tercera vía detallada anteriormente. Sin embargo en células divididas al no haber peróxido de hidrógeno en el ánodo no se produce su oxidación anódica y por

tanto el peróxido tiende a acumularse. La vía 1) sólo se alcanzará cuando la corriente sea muy elevada y la vía 2) es casi despreciable en la escala de tiempos de nuestros experimentos.³¹ Se puede observar cómo cuanto mayor es la corriente aplicada más rápida es la producción de peróxido de hidrógeno y mayor es la concentración alcanzada. Sin embargo, la eficiencia en corriente disminuye al aumentar la corriente aplicada (Tabla 5.2), obteniéndose un valor óptimo de eficiencia a 200 mA ($\eta > 90\%$).

La variación lineal de la concentración de H_2O_2 con el tiempo indica que el proceso se ajusta a una cinética de orden cero, es decir, el peróxido de hidrógeno es generado a una velocidad constante que es función de la corriente aplicada. Este comportamiento es característico de procesos en los que la transferencia de masa de reactivo a la superficie del electrodo es más rápida que la transferencia electrónica, de modo que la velocidad de reacción se encuentra bajo el control de la corriente aplicada. Así, la velocidad de reacción heterogénea es:

$$r = \frac{V}{A} \frac{dc(H_2O_2)}{dt} = k_0 \quad (5.23)$$

Donde V es el volumen de electrolito (L), A es el área del cátodo (cm^2) y k_0 es la constante de orden cero ($mmol/cm^2 \text{ min}$).

Por otra parte, la velocidad de reacción heterogénea se relaciona con la densidad de corriente aplicada, j , según:

$$r = \frac{\eta j}{nF} \quad (5.24)$$

Donde el resto de variables han sido ya definidas (sección 3.5)

La integración de las ecs. 5.23 y 5.24 con la condición inicial $t=0$, $c(H_2O_2) = 0$ da lugar a:

$$c(H_2O_2) = \frac{k_0 A}{V} t = k_{obs} t \quad (5.25)$$

$$c(H_2O_2) = \frac{\eta I}{nFV} t \quad (5.26)$$

En consecuencia, la pendiente de la recta $c(H_2O_2) - t$ es igual a la constante cinética aparente de orden cero, k_{obs} (mmol/L min). La comparación de las ecs. 5.25 y 5.26 deja claro que la eficiencia en corriente está directamente relacionada con la constante de velocidad y que su valor promedio debe ser constante en una cinética de orden cero.

Los valores de k_{obs} y eficiencia en corriente promedios obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados de los datos de la figura 5.4 se presentan en la Tabla 5.2. Se comprueba que, en efecto, al aumentar la corriente aplicada, la constante cinética aparente se incrementa, lo que es sinónimo de una formación más rápida de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, la eficiencia en corriente disminuye al aumentar la corriente aplicada, obteniéndose un valor óptimo de

eficiencia a 200 mA ($\eta > 90\%$). Por otra parte, al comparar los valores de la masa de H_2O_2 generada a 180 min de electrolisis de las tablas 5.1 y 5.2., se comprueba que la producción de peróxido de hidrógeno es muy superior en las células divididas que en las células sin dividir, lo que está en consonancia con los mayores valores de eficiencia en corriente.

Tabla 5.2. Valores de concentración de H_2O_2 (360 min), constante cinética, eficiencia en corriente promedio y masa estimada de H_2O_2 (180 min) a las diferentes corrientes ensayadas a las temperaturas de 25° y 40°C.

I/mA	T/°C	[H_2O_2]/mM	k_{obs} mmol/L min	$\eta/\%$	R^2	Masa H_2O_2 mg
300	40°C	99.40	0.2745	67.2	0.993	420.0
250		99.74	0.2713	79.7	0.998	415.1
200		74.72	0.2047	75.2	0.998	313.2
300	25°C	129.79	0.3650	76.6	0.999	558.4
250		112.68	0.3120	87.2	0.998	477.4
200		94.88	0.2643	97.1	0.999	404.4
150		69.47	0.1925	94.3	0.999	294.5

La evolución lineal de la concentración de peróxido de hidrógeno encontrada en este trabajo concuerda con los resultados presentados por otros investigadores para la electrólisis de disoluciones saturadas de aire u oxígeno en celdas divididas, tanto en medio ácido, neutro o alcalino.^{9,12,16,33} Por otra parte, tanto la productividad de H_2O_2 como la eficiencia en corriente alcanzada en nuestro estudio se encuentra entre las más altas citadas en la literatura científica para celdas divididas, ya sea de tipo discontinuo o de flujo, en medio ácido o alcalino y con cátodos de carbón altamente eficientes como RVC o

electrodos de difusión de gas carbón-PTFE.^{9,12,16,32,33} Así, por ejemplo, Badellino y col.¹² encontraron una constante aparente de pseudo orden cero igual a 9×10^{-2} mmol/L min, con una eficiencia en corriente promedio del 65 % para la electrogeneración de H_2O_2 sobre un cátodo de RVC a pH 10, en condiciones óptimas. En cambio, Ponce de León y Pletcher obtuvieron una eficiencia en corriente del 94 % para la generación electrolítica de H_2O_2 sobre un cátodo de RVC en NaOH 1 M saturada de aire a una corriente de 95 mA. En medio ácido, Da Pozzo y col.³³ obtuvieron también eficiencias en corriente en el rango 100-75 % utilizando cátodos de difusión de gas. En general, en todos los antecedentes bibliográficos se indica que la eficiencia en corriente tiende a disminuir al aumentar la corriente aplicada o hacer más negativo el potencial del cátodo.

En esta tesis también se ha estudiado el efecto de la concentración de *NaOH* en el catolito. Al incrementar la concentración de hidróxido sódico de 0.1M a 1M, se ha observado un descenso de la concentración de peróxido de hidrógeno producido y de la eficiencia en corriente, según se muestra en la figura 4.5. Además se pone de manifiesto que al aumentar la concentración de álcali, la eficiencia en corriente disminuye progresivamente con el tiempo de electrolisis, mientras que a concentración más baja se mantiene esencialmente constante durante todo el proceso.

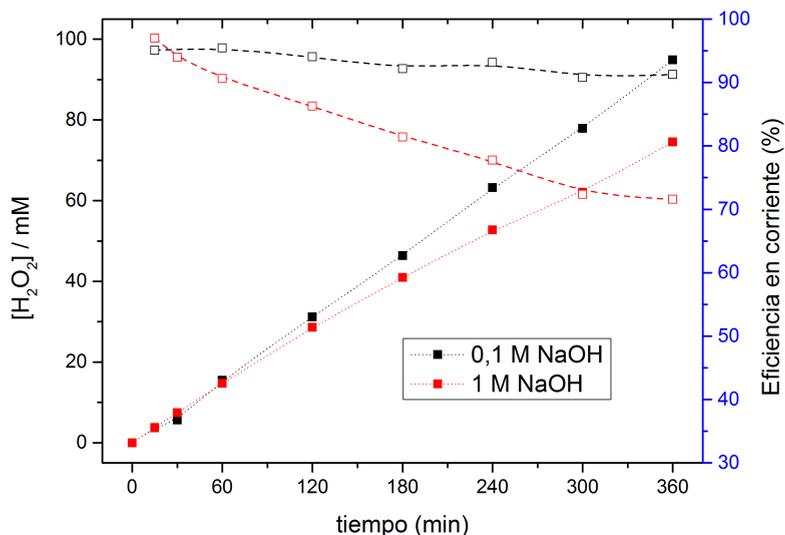


Figura 5.5. Concentración de peróxido de hidrógeno y eficiencia en corriente, en función de la concentración del electrolito.

Dado que la concentración de peróxido de hidrógeno alcanzada es mucho más alta que en el caso de la celda no dividida, se procedió a analizar el efecto de la temperatura sobre la eficiencia del proceso manteniendo invariable el resto de condiciones experimentales. En la figura 5.6 se compara la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno con el tiempo de electrolisis para corrientes de 200 y 300 mA a temperatura ambiente y a 40 °C. Se observa que la producción de peróxido de hidrógeno se ve reducida con el aumento de la temperatura, como consecuencia de que las bajas temperaturas incrementan la solubilidad del oxígeno y suprimen la autodescomposición de peróxido de hidrógeno^{7,12,31}. En el mismo sentido, tanto las eficiencias en corriente como las constantes cinéticas aparentes disminuyen al aumentar la temperatura (Tabla 5.2)

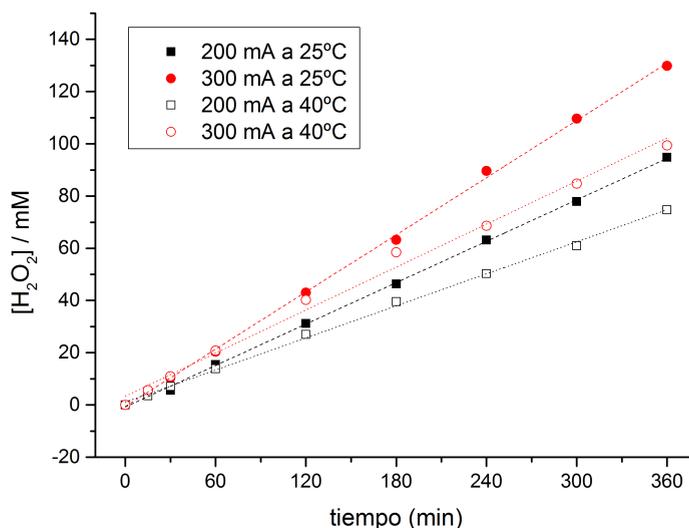


Figura 5.6. Comparativa de la evolución de concentración de peróxido de hidrógeno en célula dividida a temperaturas de 25°C y de 40°C, a diferentes intensidades de corriente.

4.2 Blanqueo de algodón mediante electro-generación de peróxido de hidrógeno.

4.2.1 Celdas no divididas.

Cuando se efectuó una electrólisis de Na_2SO_4 (pH 3) con un caudal de aire de 1 L/min a la densidad de corriente óptima para estas condiciones (4.70 mA cm^{-2}) en presencia de una muestra de tejido crudo de algodón en el interior del reactor, tan sólo se obtuvo un grado de blanco de 21.77 tras dos horas de operación, lo que no representa ninguna mejoría significativa con respecto al tejido en crudo. Este pobre resultado era esperable puesto que la concentración de peróxido de hidrógeno alcanzada es muy inferior a la empleada en los métodos químicos tradicionales ($\sim 30 \text{ mM}$). Por lo

tanto, estas condiciones de operación no son en absoluto viables para el propósito que se persigue en esta tesis.

4.2.2 Celdas divididas.

A diferencia de las electrolisis realizadas en celda no dividida, todas las electrólisis llevadas a cabo en la celda dividida permiten obtener una concentración de H_2O_2 suficientemente alta. Al efectuar una electrolisis a 200 mA (la corriente de producción más eficiente de H_2O_2) en presencia de tejido se ha obtenido un grado de blanco de 30, tras un tratamiento de seis horas, lo que supone una pequeña mejora con respecto al blanco inicial de 16.

Aunque insatisfactorio, este resultado animó a explorar otras condiciones de operación que contribuyan a seguir incrementando el grado de blanco. En primer lugar se analizó la influencia de la temperatura. Se realizó un ensayo de blanqueo electrolítico a 40 °C y con una corriente de 250 mA, que es con la que se obtuvo mayor concentración de peróxido y con mayor eficiencia en corriente ($\eta > 75\%$) a esta temperatura (Tabla 5.2). Además, se ha comprobado el efecto de la pre-impregnación del tejido con humectante y de descrudar previamente el tejido. Los resultados obtenidos tras seis horas de electrolisis se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Grados de blanco en diferentes condiciones.

Temperatura (°C)	Corriente (mA)	WI	Observaciones
25	200 mA	30±2	–
40	250 mA	48±2	–
40	250 mA	46±1	Con humectante
40	250 mA	56±1	Con tejido descrudado
90	–	79±0	Tratamiento convencional (1 hora)

Como se puede ver en la tabla anterior los grados de blanco conseguidos no se acercan a los valores de blanco convencional realizado con peróxido de hidrógeno, a pesar de que la concentración de peróxido es aproximadamente el triple de la concentración inicial de los tratamientos convencionales. Claramente la alta temperatura es un factor determinante para conseguir la activación del peróxido de hidrógeno como blanqueante de los tejidos de algodón.

4.3 Blanqueo de algodón mediante electro-Fenton

4.3.1 Célula sin dividir.

Antes de comenzar los experimentos de blanqueo mediante electro-Fenton se ha mantenido el tejido durante 30 minutos en una disolución con humectante. En la tabla 5.4 se muestran los grados de blanco obtenidos tras 3 horas de tratamiento electro-Fenton ($[Fe^{2+}] = 0.05$ mM) para diferentes densidades de corriente. En ellos no se observa ninguna mejoría en el grado de blanco por encima de un rango de densidad de corriente superior a 2 mA/cm².

Tabla 5.4. Grados de blanco en función de la densidad de corriente para tratamientos Electro-Fenton en células sin dividir.

Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	WI
1	14±0
2	20±0
3	21±0
6	21±0

Se han hecho pruebas aumentando la concentración de hierro hasta 0.25mM Fe^{2+} y el grado de blanco obtenido en todos los casos es similar, rondando el valor de 20.

4.3.2 Célula dividida

Uno de los aspectos críticos de la aplicación de la metodología electro-Fenton en una celda dividida mediante una membrana de intercambio iónico es lograr mantener el pH del catolito dentro del intervalo de pH óptimo. La reacción de formación de peróxido de hidrógeno (5.2), así como las posibles reacciones electroquímicas paralelas, (5.5), (5.7) y (5.9), implican un importante consumo de protones. Así, en una celda con membrana catiónica como la usada aquí, es imprescindible compensar esta pérdida mediante un adecuado transporte de protones desde el anolito al catolito a través de la membrana, pues de lo contrario el pH del catolito subirá paulatinamente, llegando a producir la precipitación de hidróxidos

insolubles de hierro sobre el tejido.

Una forma de conseguir la necesaria compensación de la pérdida de protones en el cátodo es una elección adecuada de la composición del anolito. El anolito elegido fue una disolución de Na_2SO_4 y H_2SO_4 , donde se han combinado diferentes concentraciones de cada uno de los electrolitos, manteniendo siempre una concentración total de ion sulfato de 50 mM. Con la disolución de composición Na_2SO_4 20 mM y H_2SO_4 30 mM se logró mantener el pH del catolito en torno a 3 durante un periodo de seis horas de electrolisis.

En las condiciones anteriores, con una corriente aplicada de 250 mA y con una densidad de corriente de 2.5 mA/cm^2 , se realizó una electrolisis en presencia de tejido en el cátodo y con una concentración de Fe^{2+} de 2 mM a temperatura ambiente. Tras tres horas de tratamiento no se obtuvo ningún aumento en el grado de blanco. Se ha podido comprobar por medio de ensayos XPS que no había presencia de Fe^{2+} en el tejido.

4.4 Composición superficial de tejidos blanqueados mediante electro-generación de H_2O_2 y electro-Fenton

Para evaluar la extensión de los cambios químicos superficiales que acompañan a las moderadas variaciones del grado de blanco observadas en los apartados anteriores, se hace uso de la técnica de espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, XPS.

En la Tabla 5.5 se muestra las relaciones O/C correspondientes a diferentes muestras de tejido de algodón blanqueado mediante H_2O_2 electrogenerado o técnicas electro-Fenton llevadas a cabo en celdas divididas, en las condiciones indicadas. Estos valores se comparan con los obtenidos para el tejido crudo, descrudado o blanqueado mediante tratamiento convencional con H_2O_2 .

Tabla 5.5. Grado de blanco y razón O/C superficial determinada por XPS de tejidos de algodón tratados con H_2O_2 electrogenerado y electro-Fenton en celdas divididas. Comparación con muestras crudas, descrudadas y con blanqueo convencional con H_2O_2 .

Tratamiento de muestra	WI	O/C	Observaciones.
Algodón crudo	16±2	0.122	Lavada y seca
Algodón descrudado	31±2	0.516	
Electro- generación H_2O_2	30±2	0.151	360 min, 200 mA, 25 °C
	48±2	0.166	360 min, 250 mA, 40 °C
	46±1	0.148	360 min, 250 mA, 40 °C + humect
	56±1	0.439	360 min, 250 mA, 40 °C sobre tejido descrudado
Electro-Fenton	17±2	0.135	180 min, 250 mA, 25 °C 2 mM Fe^{2+}
H_2O_2 químico	79±1	0.493	60 min, 90 °C ^a

^a El resto de condiciones de blanqueo son las especificadas en el Capítulo 2, sección 2.2.

A juzgar por los valores de la razón O/C, los tratamientos electroquímicos basados en la generación de H_2O_2 implican un ataque oxidativo de la superficie de las fibras, con un incremento en el grado de oxidación de alrededor del 25 % respecto al tejido crudo. No obstante, el ataque es más suave que el alcanzado durante el tratamiento de blanqueo por electrocloración a tiempos de electrolisis similares, tanto a 25 °C (Tablas 4.22 y 4.23, Capítulo 4) como a 45 °C (Fig. 4.25, Capítulo 4) y muy inferior que el obtenido durante el blanqueo químico a altas temperaturas.

Por otra parte, se observa que, para muestras de relaciones O/C semejantes (entre ~0.15-0.17), los grados de blanco obtenidos por los métodos electrolíticos de generación de peróxido de hidrógeno son comparativamente más bajos que los alcanzados mediante electrocloración (ver Fig. 4.24, Capítulo 4). Este comportamiento es una evidencia adicional de la falta de conexión directa entre el grado de oxidación de la superficie y el aumento en su blancura, y revela que, en condiciones de electrolisis, el ataque oxidativo realizado por el H_2O_2 es menos eficiente en la degradación/eliminación de materia coloreada que el realizado por el cloro activo. Este hecho se pone también de manifiesto en el tratamiento de muestras descrudadas, en las que como en el caso del blanqueo por electrogeneración de cloro activo, la relación O/C no varía significativamente, pero el grado de blanco obtenido es sensiblemente menor (Tabla 4.29, Capítulo 4).

Finalmente, los datos de la tabla indican que la presencia de Fe^{2+} en el tratamiento electro-Fenton no conduce a un aumento de la capacidad oxidativa del baño del blanqueo, de modo que al ser más cortos los ensayos se obtienen razones O/C más bajas y apenas cambio en el grado de blanco. Las muestras tratadas mediante electro-Fenton se sumergieron en una disolución de oxalato sódico durante 10 min, para eliminar restos de iones de Fe , y luego se enjuagaron con agua. Los análisis XPS no revelan ninguna señal Fe2p en la región 700-740 eV.

4.5 Conclusiones

Los resultados evidencian que el grado de blanco obtenido no ha sido el óptimo en los procesos de blanqueo basados en la electrogeneración de peróxido realizados. Ninguno de los tratamientos llevados a cabo a pH 3, sea mediante formación electroquímica de peróxido de hidrógeno en célula dividida, como electro-Fenton tanto en celda dividida o no dividida ha resultado efectivo. En todos los casos, el incremento del grado de blanco conseguido es muy poco significativo. En cambio, el tratamiento de blanqueo por electrogeneración de H_2O_2 en medio alcalino y celda dividida mejora el grado de blanco en un factor de $\sim 2-3.5$, dependiendo de la temperatura y el pretratamiento utilizado. No obstante, estos valores quedan lejos de los alcanzados mediante el tratamiento de electro-cloración o los tratamientos químicos convencionales.

La generación de peróxido de hidrógeno por medio de técnicas electroquímicas en célula sin dividir no proporciona una concentración elevada de peróxido de hidrógeno, razón por la cual el proceso de blanqueo no es efectivo. Sin embargo, se ha podido ver como con el empleo de una célula dividida hemos alcanzado unos rangos suficientemente elevados en la concentración de peróxido de hidrógeno, pero a temperatura ambiente su capacidad blanqueante es limitada. El efecto del incremento de la temperatura ha permitido que se incremente el grado de blanco. No obstante, el no poder llegar a rangos de temperatura similares al tratamiento convencional ha lastrado el que se puedan obtener grados de blancos adecuados.

Los moderados incrementos en el grado de blanco vienen acompañados de un aumento del contenido de oxígeno superficial de la fibra de algodón (expresado mediante la razón O/C medida por XPS). Sin embargo, los tratamientos de blanqueo por electrogeneración de cloro activo que dan lugar a valores de O/C semejantes, proporcionan grados de blanco mucho mayores. Ello indica que los métodos basados en la electrogeneración de H_2O_2 alteran la composición superficial de la fibra sin ser tan efectivos en la degradación/eliminación de sistemas cromóforos, al menos en el rango de temperaturas bajas estudiado.

5 Referencias

1. Bratsch, S. G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1 (1989).
2. Barros, W. R. P., Ereno, T., Tavares, A. C. & Lanza, M. R. V. In Situ Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide in Alkaline Aqueous Solution by using an Unmodified Gas Diffusion Electrode. *ChemElectroChem* **2**, 714–719 (2015).
3. Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36**, 1–84 (2006).
4. Forgacs, E., Cserhádi, T. & Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* **30**, 953–971 (2004).
5. Eul, W., Moeller, A. & Steiner, N. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **35**, 95 (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
6. Pletcher, D. Electrogenerated hydrogen peroxide-From history to new opportunities. *Electrosynthesis* **4**, (1999).
7. Agladze, G. R., Tsurtssumia, G. S., Jung, B. I., Kim, J. S. & Gorelishvili, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. *J. Appl. Electrochem.* **37**, 375–383 (2007).
8. Pletcher, D. Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. *Acta Chemica Scandinavica* **53**, 745–750 (1999).
9. Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. A. Electro-Fenton process

- and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* **109**, 6570–631 (2009).
10. Kornienko, V. L. & Kolyagin, G. A. Indirect oxidation of organic substances by intermediates of the oxygen reduction. *Russ. J. Electrochem.* **39**, 1308–1316 (2003).
 11. Gallegos, A. A., García, Y. V. & Zamudio, A. Solar hydrogen peroxide. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **88**, 157–167 (2005).
 12. Badellino, C., Rodrigues, C. A. & Bertazzoli, R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Hazard. Mater.* **137**, 856–864 (2006).
 13. Oturan, M. A., Edelahy, M. C., Oturan, N., El Kacemi, K. & Aaron, J.-J. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Appl. Catal. B Environ.* **97**, 82–89 (2010).
 14. Özcan, A., Şahin, Y., Savaş Kopalal, A. & Oturan, M. A. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *J. Electroanal. Chem.* **616**, 71–78 (2008).
 15. Wang, A., Qu, J., Liu, H. & Ru, J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 393–399 (2008).
 16. Petrucci, E., Pozzo, A. Da & Palma, L. Di. On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous

- ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes. *Chem. Eng. J.* **283**, 750–758 (2016).
17. Brillas, E., Bastida, R. M., Llosa, E. & Casado, J. Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Waste-Water Treatment Using a Carbon-Ptfe O-2-Fed Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1733–1741 (1995).
 18. Fenton, H. J. H. LXXIII.- Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* **65**, 899–910 (1894).
 19. Tang, W. Z. & Huang, C. P. 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent. *Environ. Technol.* **17**, 1371–1378 (1996).
 20. Pignatello, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944–951 (1992).
 21. Barbusinski, K. Fenton reaction - Controversy concerning the chemistry. *Ecol. Chem. Eng. S/Chemia i in zynieria Ekol. S* **16**, 347–358 (2009).
 22. Tekin, H. *et al.* Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mater.* **136**, 258–265 (2006).
 23. Oturan, M. a. & Aaron, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **3389**, 140225124605005 (2014).
 24. Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J. & Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Appl. Catal. B*

- Environ.* **47**, 219–256 (2004).
25. Neyens, E. & Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* **98**, 33–50 (2003).
26. Oturan, M. A. Ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.* **30**, 475–482 (2000).
27. Panizza, M. & Oturan, M. A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochim. Acta* **56**, 7084–7087 (2011).
28. Zhou, W. *et al.* Highly efficient H_2O_2 electrogeneration from O_2 reduction by pulsed current: Facilitated release of H_2O_2 from porous cathode to bulk. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **83**, 59–63 (2017).
29. Brillas, E., Calpe, J. C. & Casado, J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* **34**, 2253–2262 (2000).
30. Alvarez-Gallegos, A. & Pletcher, D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochim. Acta* **44**, 853–861 (1998).
31. Qiang, Z., Chang, J.-H. & Huang, C.-P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* **36**, 85–94 (2002).
32. De Leon, C. P. & Pletcher, D. Removal of formaldehyde from

- aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell. *J. Appl. Electrochem.* **25**, 307–314 (1995).
- ^{33.} Da Pozzo, A., Di Palma, L., Merli, C. & Petrucci, E. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. *J. Appl. Electrochem.* **35**, 413–419 (2005).

6

General conclusions

In accordance with the objectives and the results obtained in this Doctoral Thesis, the processes of electro-chloration and electro-generation of H_2O_2 in the absence and the presence of iron catalysts have been studied (at laboratory-scale) by using chloride and oxygen or air as precursors of active chlorine and hydrogen peroxide, respectively, in order to determine the configuration and operational conditions for the maximum bleaching of cotton fabrics.

The main conclusions can be divided into three main groups:

- A. Optimum Whiteness Index (WI_{CIE})

- B. Surface characterization of bleached cotton fabrics and degradation studies.
- C. Evolution of the organic matter load in the bleach electrolytic bath.

Optimum whiteness index, WI_{CIE}

1. In the bleaching process of cotton by electro-generation of active chlorine, an acceptable whiteness index has been achieved for treatment times similar to those employed in the conventional bleach method.
2. DSA-type metal oxide anodes are more efficient than *Ti/Pt* in the bleaching process within the current range 0.5-1.0 A. The optimum concentration of *NaCl* is around 2% w/w. The flow rate of electrolyte recirculation has no influence in the results in the range of 25-100 L / h.
3. The best whiteness indexes are achieved in the pH range between ~7.0-9.0 (when hypochlorous acid and hypochlorite are the predominant chlorine species, respectively).
4. Compared to the undivided cell configuration, the use of a divided cell assembly increases the production of active chlorine species, but it does not improve the whiteness index.
5. In the close vicinity to the anode surface, active chlorine is generated in a local concentration higher than the concentration in the deposit, the 'in situ' assembly thereby improving the rate of variation of WI with respect to the 'ex situ' configuration. As

the electrochemical production of active chlorine approaches steady state at longer electrolysis times, difference between bulk (deposit) and local (diffuse layer) concentrations are made lower and WI values reached in both 'in situ' and 'ex situ' assemblies converge to the same maximum value.

6. The higher the temperature in the electrolytic bath, the faster the bleaching process. The addition of a wetting agent at a very low concentration (200 $\mu\text{g/L}$) brings about a significant increase in the bleaching speed, but the maximum value of whiteness index remains unaffected. In both case, the increase in the bleaching rate is more important in 'ex situ' treatments.
7. When electrolytic bleaching is applied to previously scoured textile fabric, an increase in both the rate of WI increase and its maximum value are observed.
8. The same electrolytic bath can be used to optimally bleach successive identical fabric samples in batch-wise mode. Once the concentration of active chlorine approaches its steady-stat value, the bleaching process can be kept in progress by reducing the applied current or even interrupting it.
9. Regarding energy consumption issues, divided cells have shown to operate at higher cell voltage, but do not improve the whiteness index. 'In situ' cell configuration increases power consumption when compared to 'ex situ' assemblies under similar conditions, although it tends to yield better bleaching of the fabric sample. The addition of diluted wetting agent helps obtain a better whiteness index at shorter times and milder electrolysis conditions. The reuse of the electrolyte in strategies

with current interruption or reduction leads to lower the specific electrical consumption. Finally, the increase in bath temperature, in spite of reducing the power consumption of electrolysis, is not advantageous when considering the expense of the thermal stage.

10. The low whiteness indexes achieved by means of electro-generated hydrogen peroxide-based methods show that this approach is far from being technically feasible under the operational conditions explored in this work. None of the treatments carried out at pH 3, either by electrochemical formation of hydrogen peroxide in divided cells or by electro-Fenton process in both divided and undivided cells, has been effective. Only the process of H_2O_2 electrogeneration in alkaline medium and divided cell allows reaching a sufficiently high concentration of hydrogen peroxide in the bleach bath to improve the whiteness index. Unfortunately, the high temperatures required for enhancing the bleaching power of H_2O_2 could not be reached because of cell building materials thermal constraints and oxygen solubility drops.

Surface characterization of bleached cotton fabrics and degradation studies

1. From a morphological point of view, SEM microscopy reveals no relevant changes in any of the textile fabrics treated by the different cell configurations. No significant thinning of the fibers

is observed, nor alteration of their shape, although there is a slight increase in surface roughness, as a consequence of the disordered fibrous structure of the innermost parts of the primary wall being exposed when hydrophobic and non-cellulosic components of the cuticle and the primary wall are partially eliminated.

2. The electrochemical bleaching methods studied in this Doctoral Thesis imply an increase in the oxidation degree of the cotton fiber surface, which manifests itself with an increase in the O/C ratio and the relative concentration of chemical structures rich in C-O/C-OH functional groups. Changes in the IR vibrational spectra suggest that the electrolytic bleaching processes involve the removal of waxes, fats, protein material and part of pectins and hemicelluloses present in the cuticle and the primary wall of the fibers. However, none of the surface chemical analysis techniques used in this thesis seem appropriate to specifically detect the removal of colored matter from cotton, probably as a result that the chromophore groups are found in too low relative concentrations.
3. It is not possible to establish a simple correlation between the increase in cotton whiteness index and the observed variations in the superficial chemical structures of the fiber. In the initial phases of the electrolysis, it appears to be a qualitative correspondence between the increase in whiteness index and the different characteristic parameters of the surface chemical composition (O/C ratio, A_{OH}/A_{CH} ratio). However, at longer times, the whiteness index tends to level off, while the surface

composition-related quantitative relationships increase continuously.

4. The degradation imparted to the bleached cotton fabric by the electro-chlorination process does not seriously compromise the mechanical properties of the fabric. Moreover, the fiber damage is lower than that suffered in the conventional chemical bleach process by hypochlorite and comparable to that obtained by the chemical bleaching with hydrogen peroxide.

Evolution of the organic matter load in the bleach electrolytic bath

Due to the poor results of whiteness index obtained with the methods based on the electrochemical production of H_2O_2 , this aspect has only been studied in electrolytic bleaching with active chlorine. The following conclusions can be drawn out:

1. The treatment increases the organic matter load in the electrolytic bath, expressed in the form of Total Organic Carbon (TOC). During 'ex situ' treatments, the TOC increases linearly with the process time and with a slope (velocity) that increases with the applied current and the temperature.
2. In the presence of a minute wetting agent concentration (200 $\mu\text{g/L}$), the contaminant load is multiplied by 10. This effect is attributed to the increase in fabric wettability, leading to a more efficient oxidation of the cellulose and non-cellulosic components

of the fibers and the dissolution of more products of their partial degradation.

3. Batch treatments with electrolyte reuse substantially reduce the amount of organic matter released per unit mass of textile fabric, probably because the electrochemical cell can function as a reactor for the removal of organic matter (electrochemical combustion). Therefore, these types of strategies have a reduced environmental impact compared to an equivalent elementary stage.

7

Apéndice

Índice Figuras

Preámbulo

Figura 0.1. Producción mundial de fibra textil. 2

Capítulo 1. Introducción

Figura 1. 1 Esquema del crecimiento y maduración del algodón.6 15

Figura 1.2. Esquema de una fibra de algodón..... 17

Figura 1.3. A) Imagen SEM (imagen propia) de un tejido sin tratar (con una magnificación de x100), sobre la que se

superpone un esquema jerárquico de la fibra y de las fibrillas donde se observa a) la fibra, b) las fibrillas, como agrupación de microfibrillas y c) las microfibrillas (Fuente: Elaboración propia). B) Diagrama idealizado de fibrillas elementales en algodón. A, superficies altamente ordenadas; B, superficies desordenadas fácilmente accesibles; C, superficies fácilmente accesibles de las regiones de inclinación / torsión.16 C)

Arrugas de la superficie de la fibra que muestran la inversión. Las flechas indican la dirección de la envoltura de fibrilla. 20

Figura 1.4. Secciones transversales de fibras de algodón incrustadas en resina de metacrilato de metilbutilo que muestran la pared y el lumen de la fibra. 21

Figura 1.5. Estructura molecular de la celulosa 25

Figura 1. 6. Esquema microfibrilla. 26

Figura 1.7. Estructura de una pectina. AG, arabinogalactano; HG, homogalacturonano; RG, ramnogalacturonano; XG, xylogalacturonano..... 28

Figura 1.8. Estructura del xiloglucano; componente principal de las hemicelulosas. Se muestra el bloque heptámero (glucano₄-xilosa₃). En color azul la rama de β-D-glucanos, de rojo α-D-xilosa, de negro α-D-galactosa negra y en marrón los residuos de α-L-fucosa..... 29

Figura 1.9. Cadena de procesos a los que se somete el algodón 33

Figura 1.10. Estructuras químicas de: (a) morina, (b) gossipetina, (c) una antocianina (cianidina-3-O-glucósido) y (d) gossipol. 38

Figura 1.11. Distribución relativa del cloro en sus diversas formas en función del pH. Adaptado de Deborde and von Guntern, 2008. 42

Figura 1.12. Diagrama de especies cloradas en medio acuoso al 2% de NaCl con fuerza iónica nula (línea continua) y fuerza iónica de 0.386 (línea discontinua). Línea roja Cl₂, azul (HClO), verde (ClO⁻) y purpura (Cl₃⁻). Fuente: elaboración propia..... 43

Figura 1.13 Efecto del pH en la degradación de la celulosa por hipoclorito sódico 49

Figura 1. 14. Esquema de ataque a la celulosa en el carbono C2 de un anillo de glucopiranos 59

Figura 1.15. Esquema de una célula electroquímica. 68

Capítulo 3. Métodos experimentales y técnicas de caracterización y análisis

Figura 3.1. Despiece célula filtro-prensa sin dividir para tratamientos ‘ex situ’, a) distribuidor, b) placas laterales de apriete, c) juntas de silicona y d) electrodos. Fuente: Elaboración propia. 94

Figura 3.2. Despiece célula filtro-prensa dividida para tratamientos ‘ex situ’, a) distribuidor, b) placas laterales de apriete, c) juntas de silicona, d) electrodos y e) membrana. Fuente: Elaboración propia. 95

Figura 3.3. Despiece célula filtro-prensa para tratamientos ‘in situ’, a) distribuidor inferior (entrada), b) salida, c) juntas de silicona, d) y e) electrodos (d) cátodo en i) y ánodo en ii)), f) generador de turbulencias, g) luggin; ubicación de los tejidos i) distribución cátodo-ánodo-tejido, y ii) distribución ánodo-tejido-cátodo. El croquis de la derecha define flujo del electrolito a través de los electrodos. Fuente: Elaboración propia. 97

Figura 3.4 Celda cilíndrica discontinua de tanque agitado. Izquierda: celda dividida, derecha: celda sin dividir, a) cátodo, fieltro de carbono, b) ánodo y c) membrana. Fuente: Elaboración propia. 99

Figura 3.5. Esquema del circuito con celda filtro-prensa sin dividir. Fuente: Elaboración propia. 101

Figura 3.6. Esquema del circuito con celda filtro-prensa dividida. Fuente: Elaboración propia..... 102

Figura 3.7. Esquema del circuito con celda cilíndrica discontinua sin dividir. 104

Figura 3.8. Esquema del circuito con celda cilíndrica discontinua dividida. 104

Figura 3.9. Electrodo de platino. Fuente: Elaboración propia.107

Figura 3.10. Esquema del proceso de fabricación de los electrodos¹⁴..... 108

Figura 3.11. Esquema de la onda que se emplea en voltamperometría cíclica. 114

Figura 3.12. Diagrama de bloques del sistema experimental.115

Figura 3.13. Celda electroquímica de 3 electrodos, compuesta por un electrodo de trabajo WE, un electrodo de referencia (REF) de plata cloruro de plata ubicado en un capilar de Luggin, un contra-electrodo (CE) de platino sumergido en disolución, y un pasador de gases. Fuente: Elaboración propia. 116

Figura 3.14. Esquema de onda que se emplea en la voltamperometría de barrido lineal. 117

Figura 3.15. Funciones de igualación del color. 121

Figura 3.16. Diagrama de cromaticidad x, y CIE..... 122

Figura 3.17. Esquema del espectrofotómetro de reflexión difusa empleado. Minolta CM-3600D 124

Figura 3.18. Esquema de la luces en la esfera integradora y funcionamiento, fuentes de luz ① y ②..... 125

Figura 3.19. Curva ideal de carga-alargamiento para una fibra textil. 128

Figura 3.20. Diagrama fuerza-deformación de una tira de tejido de algodón sin tratar. 129

Figura 3.21. (a) Tipos de señales emitidas por una superficie irradiada por un haz de electrones (b) Principio de emisión fluorescente de rayos X por interacción con electrones incidentes y (c) Diagrama esquemático de microscopio SEM..... 132

Figura 3.22. Esquema de reflexión mediante la técnica ATR. 135

Figura 3.23. Componentes de un sistema XPS y diagrama esquemático del fenómeno de fotoemisión de electrones.

(Adaptado de esquema original de F. Müller. Experimental Physics. Saarland University).....	138
Figura 3.24. Distribución de masas moleculares de un sistema polimérico.	144
Figura 3.25. Esquema de reacción entre la celulosa y el Cuen.....	148
Figura 3.26. Viscosímetro capilar de Cannon-Fenske.41	149
Figura 3.27. Esquema del montaje del viscosímetro (Fuente: Elaboración propia).....	154
Figura 3.28. Productos de la reacción DPD-Cloro.	158
Figura 3.29. Gráfica obtenida de la valoración conductimétrica, donde se representa la conductividad frente al volumen acumulado.....	162
Figura 3.30. Esquema experimental. a) bureta, b) celda de conductividad, c) vaso de precipitado y d) agitador magnético.	163
Figura 3. 31. a) Espectro de absorción del complejo H_2TiO_4 y b) Curva calibrado.....	165

Capítulo 4. Capítulo 4. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de cloro activo

Figura 4.1. Esquema de los tipos de tratamiento empleado... 194	194
Figura 4.2 Imágenes SEM de un electrodo <i>Ti/Pt</i> . Imagen izquierda x100, imagen derecha x1000.....	197
Figura 4.3. Imágenes SEM de un electrodo <i>Ti/ TiO2-RuO2-IrO2</i> . Imagen izquierda x100, imagen derecha x1000	197

Figura 4. 4. Espectro EDS de un electrodo DSA® comercial
 empleado en esta tesis 198

Figura 4.5. Voltagrama del electrodo de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂
 en NaCl 0.34 M; $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ 200

Figura 4.6. Voltagrama del electrodo de *Ti/Pt* en NaCl 0.34
 M; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ 201

Figura 4.7. (a) Producción electrolítica de cloro libre en NaCl
 0.34 M (1L), en célula no dividida, corrientes de 0.5 A
 (puntos verdes), 1.0 A (puntos negros) y 2.5 A (puntos
 rojos). Líneas discontinuas cloro activo teórico según la
 ley de Faraday; (b) Detalle de la figura a) en los
 primeros 60 min de electrolisis; (c) Evolución del pH en
 célula no dividida, volumen 1L, corriente de 1.0 A (línea
 azul). 203

Figura 4.8. (a) Producción electrolítica de cloro libre en NaCl
 0.34 M (1L), con corriente de 1.0 A: en célula no dividida
 (puntos negros) y célula dividida con membrana
 catiónica (puntos rojos). La línea discontinua representa
 el cloro activo teórico según la ley de Faraday. (b)
 Evolución del pH en anolito de celda dividida (línea
 azul). 207

Figura 4.9. Evolución de la concentración de cloruro en
 función del tiempo durante la electrolisis de NaCl 0.34 M
 en célula no dividida (línea roja) y en célula dividida
 (línea negra) con membrana catiónica, volumen 1L y
 corriente de 1.0A. 209

- Figura 4.10. Eje izquierda: Evolución de la concentración de cloro activo en función del tiempo durante la electrolisis de NaCl 0.34 M + Na₂CO₃ 0.1 M en célula dividida (línea negra) con una membrana catiónica, volumen 1L, corriente de 1.0A. Eje derecha: Evolución del pH en célula anterior (línea azul). 211
- Figura 4.11. (a) Evolución de la concentración de cloro activo en función del tiempo durante la electrolisis de NaCl 0.34 M en célula no dividida (puntos negros) y en célula dividida con membrana aniónica (puntos rojos), (b) Evolución del pH en el anolito de celda dividida. Corriente 1.0 A, anolito NaCl 0.34 M (1L), catolito NaOH 0.1 M (1L). 213
- Figura 4.12. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del tratamiento y corriente aplicada, celda no dividida, volumen 1L y relación de baño 1/400, a) tratamiento ‘in situ’ y b) tratamiento ‘ex situ’. 217
- Figura 4.13. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de su ubicación en el interior de una celda filtro-prensa no dividida, durante una electrólisis en NaCl 0.34 M; volumen 1L, relación de baño 1/400, corriente 0.5 A. 226
- Figura 4.14. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la temperatura, tratamiento ‘ex situ’, corriente 0.5A (izquierda) y 1.0A (derecha). 229

Figura 4.15. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la temperatura, tratamiento ‘in situ’, corriente 0.5A (izquierda) y 1.0A (derecha). Las líneas discontinuas representan las tendencias observadas en tratamientos ‘ex situ’ equivalentes..... 231

Figura 4.16. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la relación de baño, relación 1/100 (negro) y 1/400 (rojo) 232

Figura 4.17. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo con el tiempo de electrolisis en tratamientos 'ex situ' con una corriente aplicada de 0.5A (negro) y de 1.0A (rojo) con presencia de humectante (línea continua) y sin humectante (línea discontinua). ... 235

Figura 4.18. Incremento de grado de blanco para tratamientos ‘ex-situ’ de tejido de algodón descrudado (línea roja) y de tejido crudo (línea negra) con a) corriente de 0.5A y temperatura de 25°C, b) corriente de 1.0A y temperatura de 25°C, c) corriente de 0.5A y temperatura de 45°C y d) corriente de 1.0A y temperatura de 45°C..... 239

Figura 4.19. Concentración de cloro libre en un tratamiento por lotes con pre-electrolisis e interrupción de corriente. 245

Figura 4.20. Espectro general de XPS de un tejido de algodón crudo lavado 255

Figura 4.21. Espectros XPS detallados de tejido de algodón crudo lavado y de tejido descrudado, donde: a1) C1s del

tejido lavado, a2) C1s del tejido descrudado, b1) O1s del
 tejido lavado, b2) O1s del tejido descrudado lavado 256

Figura 4.22. Representación de la relación O/C con respecto
 al tiempo para tratamientos 'in situ' (negro) y
 tratamientos 'ex situ' (rojo), se representa con un
 triángulo azul la relación O/C a tiempo cero..... 266

Figura 4.23. Espectro XPS deconvolucionado del pico del
 carbono C1s para tela cruda lavada (a), tela tras
 tratamiento 'in situ', corriente de 0.5A y tiempos de 2
 horas (b1), 4 horas (c1) y 12 horas (d1), tela tras
 tratamiento 'ex situ', corriente de 0.5A y tiempos de 2
 horas (b2), 4 horas (c2) y 12 horas (d2)..... 268

Figura 4.24. Influencia del tiempo del tratamiento en el
 contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y
 relación con el grado de blanco CIE (líneas). Corriente
 de 0.5A y tratamiento 'in situ' (negro) y tratamiento 'ex
 situ' (rojo)..... 272

Figura 4.25. Influencia del tiempo del tratamiento en el
 contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y
 relación con el grado de blanco CIE (líneas). Corriente
 de 0.5A, tratamiento 'ex situ' y temperatura 25°C (negro)
 y 45°C (rojo) 275

Figura 4.26. Contenido de oxígeno superficial (O/C,
 columnas) y relación con el grado de blanco CIE (puntos)
 en tratamientos convencionales..... 277

Figura 4.27. Influencia del tiempo del tratamiento en el
 contenido de oxígeno superficial (O/C, columnas) y

relación con el grado de blanco CIE (líneas), sobre tela descrudada. Corriente de 0.5A, tratamiento ‘ex situ’ y temperatura 25°C (negro) y 45°C (rojo).....	280
Figura 4.28. Espectro FTIR-ATR, con un cristal de diamante, de tejido del algodón crudo lavado (azul) y descrudado (rojo).....	284
Figura 4.29. a) Cadenas de celulosa en celda unidad monoclinica de celulosa I, 56 b) Disposición de los puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares en celulosa según el modelo de Gardner y Blackwell.	285
Figura 4.30. Espectros FTIR-ATR, con cristal de diamante, de tejido crudo y de tejidos blanqueados electroquímicamente, a los que se le ha aplicado una corriente de 0.5A, durante diferentes tiempos, con un volumen del baño de 1 L y la relación de baño de 1/400, temperatura de 25 °C y caudal de recirculación de 50 L/h.....	291
Figura 4.31. Espectros FTIR-ATR , con cristal de diamante, de tejido crudo y tejidos blanqueados electroquímicamente, a los que se les ha aplicado una corriente de 0.5A, durante diferentes tiempos, con un volumen del baño de 1 L y la relación de baño de 1/400, temperatura de 25 °C y caudal de recirculación de 50 L/h.....	291
Figura 4.32. Variación de la intensidad integrada con el tiempo de electrolisis durante un tratamiento de	

blanqueo ‘in situ’: (a) Banda OH enlazada por puente de hidrógeno, b) banda 3000-2750 cm ⁻¹ y c) banda 1635 cm ⁻¹ . Corriente 0.5 A, relación de baño de 1/400, 1 L NaCl 0.34 M, temperatura de 25 °C y caudal de recirculación de 50 L/h.....	292
Figura 4.33. Variación del cociente entre las intensidades de las bandas de tensión OH y CH con el tiempo de electrólisis en el proceso de blanqueo mediante tratamiento ‘ex situ’. Corriente 0.5 A.	295
Figura 4. 34. Espectros FTIR-ATR, con cristal de diamante, de algodón descrudado sometido a un proceso de blanqueo electroquímico	296
Figura 4.35. Espectros FTIR-ATR, con cristal de diamante, de un tejido crudo (línea negra), un tejido blanqueado con tratamiento convencional por medio de lejía (línea azul) y tejido blanqueado con tratamiento convencional por medio de peróxido de hidrógeno (línea roja)	298
Figura 4.36. Tejido del algodón crudo lavado, magnificación x100 (izquierda), x1000 (derecha)	300
Figura 4.37. Tejido tratado mediante (a) tratamiento ‘in situ’, I=0.5A, 25 °C, 120 min, (b) tratamiento ‘ex situ’, I=0.5 A, 25 °C, 120 min, (c) igual a (b) en presencia de humectante, (d) igual a (b) a 65 °C, (e) blanqueo químico con lejía, 25 ° C, 120 min y (f) descrudado alcalino	302
Figura 4. 38. Evolución de la resistencia a la tracción de algodón con el tiempo de electrolisis durante tratamientos ‘in situ’ (a) y ‘ex situ’ (b) realizados a	

corrientes de 0.5 y 1.0 A en baño de *NaCl* 0.34 M (1 L), relación de baño 1/400 y 25 °C. (-----) dispersión de valores esperada según desviación típica, (-----) resistencia de tejido blanqueado con lejía y (-----) umbral admitido de resistencia..... 308

Figura 4.39. Variación en función del tiempo de electrolisis de la resistencia a la tracción de hilos en tejidos de algodón crudos blanqueados electroquímicamente en celda no dividida mediante (a) tratamiento ‘in situ’ con corriente 0.5 A (■, “cátodo+ánodo+tejido”, □, “ánodo+tejido+cátodo”) y 1.0 A (●, “cátodo+ánodo+tejido”, ○, “ánodo+tejido+cátodo”), (b) tratamiento ‘ex situ’ con corriente 0.5 A (■) y 1.0 A (●). Temperatura 25°C, 1L de *NaCl* 0.34 M *NaCl* y relación de baño de 1/400..... 321

Figura 4.40. Variación en función del tiempo de electrolisis de la resistencia a tracción de un hilo en tejidos de algodón crudos sometidos a un tratamiento electroquímico de blanqueo ‘ex situ’ a 0.5 A (a) y 1.0 A (b), sin humectante (■, línea negra) y con humectante (●, línea roja). Temperatura de 25°C, 1L de *NaCl* 0.34 M y relación de baño de 1/400. 324

Figura 4.41. Variación en función del tiempo de electrolisis de la resistencia a tracción de un hilo en tejidos de algodón decrudados sometidos a un tratamiento electroquímico de blanqueo ‘ex situ’ a 25 °C (a) y 45 °C (b) y corrientes de 0.5 A (■, línea negra) y 1.0 A (●,

línea roja). 1L de *NaCl* 0.34 M y relación de baño de 1/400. La línea roja punteada marca el valor de resistencia para el tejido crudo. 326

Figura 4.42. Evolución del grado de polimerización con el tiempo en tratamientos con una corriente aplicada de 0.5A siendo tratamientos 'ex situ' (línea negra), tratamientos 'in situ' con tejido junto al ánodo (línea roja) y tratamientos 'in situ' con tejido entre ánodo y cátodo (línea azul) 329

Figura 4.43. Evolución del grado de polimerización con el tiempo en tratamientos con una corriente aplicada de 1.0A siendo tratamientos 'ex situ' (línea negra), tratamientos 'in situ' con tejido junto al ánodo (línea roja) y tratamientos 'in situ' con tejido entre ánodo y cátodo (línea azul) 330

Figura 4.44. Evolución del COT con el tiempo en diferentes ensayos 'ex situ', con corrientes de 0.5A y temperatura de 25°C (-n-), con corrientes de 1.0A y temperatura de 25°C (-n-), con corrientes de 0.5A y temperatura de 45°C (-n-) y corriente de 1.0A y temperatura de 45°C (-n-)..... 333

Capítulo 5. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de peróxido de hidrógeno

Figura 5.1. Representación esquemática de las principales reacciones implicadas en el proceso electro-Fenton 366

Figura 5. 2. (a) Concentración de peróxido de hidrógeno en función del tiempo obtenida en electrolisis galvanostáticas realizadas en células sin dividir a diferentes densidades de corriente, usando un electrolito Na_2SO_4 50 mM, pH 3, y como cátodo un fieltro de carbón. (b) Evolución de la eficiencia en corriente 375

Figura 5.3. (a) Voltamperometría de barrido lineal de un electrodo de fieltro de carbón (200 cm²) en NaOH 0.1 M. Disolución libre de oxígeno disuelto (línea roja) y saturada de oxígeno (línea negra); b), Primera derivada de la voltamperometría lineal. Velocidad de barrido de 100mV/s, temperatura 25°C. 377

Figura 5.4. Evolución de concentración de peróxido de hidrógeno en célula dividida a temperatura ambiente.... 379

Figura 5.5. Concentración de peróxido de hidrógeno y eficiencia en corriente, en función de la concentración del electrolito..... 384

Figura 5.6. Comparativa de la evolución de concentración de peróxido de hidrógeno en célula dividida a temperaturas de 25°C y de 40°C, a diferentes intensidades de corriente. 385

Índice Tablas

Capítulo 3. Métodos experimentales y técnicas de caracterización y análisis

Tabla 3.1. Concentración de sales metálicas de la disolución precursora	108
Tabla 3.2. Cantidades de reactivos para el descrudado de tejido en baño de 20 L (relación de baño 1/80)	111
Tabla 3.3. Composición del baño para el blanqueo con hipoclorito sódico.....	112
Tabla 3.4. Composición del baño de blanqueo con peróxido de hidrógeno.....	113

Capítulo 4. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de cloro activo

Tabla 4.1. Porcentajes atómicos de los diferentes elementos observados tras el análisis de EDS.....	199
Tabla 4.2. Posibles reacciones de consumo de cloro activo durante la electrolisis de NaCl en medio alcalino.....	205
Tabla 4.3. Grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del ánodo utilizado, la corriente aplicada y el tiempo del tratamiento.	215
Tabla 4. 4. Grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la concentración inicial de cloruro, corriente aplicada y duración de la electrólisis.....	219

Tabla 4.5. Grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del caudal de recirculación del electrolito, tratamiento 'in situ', corriente de 0,50 A y diferentes tiempos.	220
Tabla 4.6. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del pH y tiempo de electrolisis en tratamientos 'in-situ' en células sin dividir a 25°C.	222
Tabla 4.7. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función del pH y tiempo de electrolisis en tratamientos 'ex-situ' en células sin dividir a 25°C.....	223
Tabla 4.8. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en tratamientos con célula dividida y membrana catiónica.....	225
Tabla 4.9. Evolución del grado de blanco de un tejido de algodón crudo en función de la ubicación del tejido en el interior de una celda filtro prensa no dividida y comparación con resultados de tratamientos 'ex situ'.	228
Tabla 4.10. Grado de blanco en función de la temperatura, para tratamientos 'in situ' con diferentes corrientes aplicadas y diferentes tiempos de tratamiento.	231
Tabla 4.11. Evolución del grado de blanco en tejidos del algodón crudo obtenidos para diferentes tratamientos, con y sin humectante.	236
Tabla 4.12. Evolución del grado de blanco en tejidos de algodón descrudados durante tratamientos 'ex situ', a diferentes temperaturas y corrientes aplicadas.....	238

Tabla 4.13. Grado de blanco en tratamiento por lotes con reutilización del baño electrolítico	242
Tabla 4.14. Grado de blanco para un tratamiento por lotes con pre-electrólisis e interrupción de corriente	244
Tabla 4.15. Grado de blanco en tejidos en función del tratamiento donde se ha reutilizado el electrolito	247
Tabla 4.16. Grado de blanco y consumo eléctrico en tratamientos 'in situ' en celdas no divididas	248
Tabla 4.17. Grado de blanco y consumo eléctrico en tratamientos 'ex situ' en celdas no divididas y divididas (ver superíndices).....	249
Tabla 4. 18. Grado de blanco y consumo eléctrico con tratamientos con humectante en celdas divididas y a 25 °C.....	251
Tabla 4.19. Consumo eléctrico específico en tratamientos por lotes con reutilización de electrolito.....	252
Tabla 4.20. Composición elemental superficial de tejidos de algodón crudo, descrudado y de otras sustancias celulósicas y no celulósicas	259
Tabla 4.21. Abundancia relativa de especies hidrocarbonadas en la superficie de tejidos de algodón crudo, descrudado y de otras sustancias celulósicas y no celulósicas	260
Tabla 4.22. Composición elemental superficial de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'in situ' y una corriente de 0.5A.....	264

Tabla 4.23. Composición elemental superficial de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'ex situ' y una corriente de 0.5A.....	265
Tabla 4. 24. Distribución relativa de especies hidrocarbonadas en la superficie de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'in situ' y una corriente de 0.5 A	269
Tabla 4.25. Distribución relativa de especies hidrocarbonadas en la superficie de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'ex situ' y una corriente de 0.5 A.....	270
Tabla 4.26. Composición elemental superficial de tejidos de algodón sometidos a tratamiento 'ex situ' de duración 120 minutos y una corriente de 0.5A y diferente temperatura.	274
Tabla 4.27. Comparación de la variación con el tiempo de la abundancia relativa de grupos funcionales de C de un tejido de algodón sometido a tratamientos 'ex-situ' a 25° C y a 45° C.	276
Tabla 4.28. Resumen de relaciones atómicas de los tratamientos convencionales.....	277
Tabla 4.29. Composición elemental superficial y grado de blanco de tejidos de algodón descrudados sometidos a tratamientos 'ex situ' de diferente duración y corriente aplicada de 0.5A y a diferente temperatura.....	280
Tabla 4.30. Principales bandas de absorción FTIR y sus asignaciones para sustratos de algodón.	281

Tabla 4.31. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón crudo y sometido a diferentes tratamientos convencionales..... 305

Tabla 4.32. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón blanqueado electroquímicamente en función de la ubicación del tejido. Valores expresados en newtons (N). 307

Tabla 4.33. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón en función del pH y de la duración del tratamiento en células sin dividir, en tratamientos 'In situ' de dos horas y de cuatro horas, con condiciones de temperatura a 25°C y corriente de 0.5A y de 1.0A. Valores expresados en newtons (N). 310

Tabla 4.34. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón en función de la temperatura, para tratamientos 'in situ' con diferentes corrientes aplicadas y diferentes tiempos de tratamiento. Valores expresados en newtons (N). 312

Tabla 4.35. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón, sin y con humectante, para diferentes tratamientos y tiempos. Valores expresados en newtons (N). 313

Tabla 4.36. Valores de resistencia a tracción en tejidos descrudados sometidos a tratamientos 'ex situ' y con diferente temperatura aplicada. Valores expresados en newtons (N). 315

Tabla 4.37. Valores de resistencia a tracción en tejidos tras tratamiento por lotes con reutilización del baño electrolítico. Valores expresados en newtons (N)..... 316

Tabla 4.38. Valores de resistencia a tracción en tejidos tras tratamiento por lotes para un proceso de blanqueo por lotes con escalón 1.0 A (4h)-0.25 A (8h) y un proceso de blanqueo sin corriente con pre-electrólisis a 2.5 A. Valores expresados en newtons (N). 317

Tabla 4.39. Valores de resistencia a tracción de tejido de algodón crudo y sometido a diferentes tratamientos convencionales..... 319

Tabla 4.40. Valores de resistencia a tracción de hilos de tejido de algodón en función de la ubicación del tejido. Valores expresados en newtons (N). 320

Tabla 4.41. Valores de resistencia a tracción de hilo de algodón en función del tiempo de electrolisis para tratamientos 'ex situ' en baños con humectante Leophen RA 200 µg/L y sin humectante. Valores expresados en newtons (N). En paréntesis el grado de blanco. 323

Tabla 4.42. Valores de resistencia a tracción de hilos en tejidos descrudados sometidos a tratamientos 'ex situ' y con diferente temperatura aplicada..... 325

Tabla 4.43. Grado de polimerización de tejidos de algodón con diferentes tipos de tratamientos..... 328

Tabla 4.44. Valores del grado de polimerización, de la resistencia a tracción (valores expresados en newtons

(N)) y del grado de blanco de tejido de algodón en función de la ubicación del tejido. 331

Tabla 4.45. Valores de COT de las muestras de efluente para diferentes tratamientos 'ex situ' y temperatura de 25°C, con corriente aplicada de 1.0A. Duración de los tratamientos 12 horas..... 334

Capítulo 5. Blanqueo de tejidos de algodón mediante electro-generación de peróxido de hidrógeno

Tabla 5.1. Producción máxima estacionaria de H₂O₂ y eficiencia en corriente en función de la densidad de corriente 375

Tabla 5.2. Valores de concentración de H₂O₂ (360 min), constante cinética, eficiencia en corriente promedio y masa estimada de H₂O₂ (180 min) a las diferentes corrientes ensayadas a las temperaturas de 25° y 40°C. . 382

Tabla 5.3. Grados de blanco en diferentes condiciones..... 387

Tabla 5.4. Grados de blanco en función de la densidad de corriente para tratamientos Electro-Fenton en células sin dividir. 388

Tabla 5.5. Grado de blanco y razón O/C superficial determinada por XPS de tejidos de algodón tratados con H₂O₂ electrogenerado y electro-Fenton en celdas divididas. Comparación con muestras crudas, descrudadas y con blanqueo convencional con H₂O₂..... 390