



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

***ESTUDIO EXPERIMENTAL DE TINTURA DE
TEJIDOS SINTÉTICOS PARA LA
PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE
REFERENCIA***

MEMORIA PRESENTADA POR:

Sebastián Cabo Scharpf

Master Universitario en Ingeniería Textil

Convocatoria de defensa: Septiembre 2015

ABREVIATURAS

AcOEt	Acetato de etilo
° C	Grados centígrados
cm ²	Centímetros cuadrados
d	Doblete
δ	Desplazamiento
h	Hora
Hex	Hexano
Hz	Hertzios
IR	Espectro Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento expresada en Hertzios
Kg	Kilogramo
L	Litro
m	Multiplete
mg	Miligramo
mmol	Milimol
mL	Mililitro
PA	Poliamida
PE	Poliéster
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
T	Temperatura
t	Tiempo
UV	Ultravioleta
2,4,5-TMA	2,4,5-Trimetilanilina
3,3'-DMB	Dimetilbencina
4-AAB	4-Aminoazobenceno

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1 Lugar de realización	1
1.2 Tutorización	1
1.3 Resumen	1
2 TINTURA Y COLORANTES	2
2.1 Tintura	2
2.2 Interacción Fibra-Colorante	3
2.3 Principios físico-químicos de la tintura.....	3
2.3.1 Equilibrio del sistema de tintura.....	4
2.3.2 Cinética del proceso de tintura	5
2.4 Clasificación de los colorantes	6
2.4.1 Colorantes dispersos.....	7
2.4.2 Colorantes ácidos	9
3 COLORANTES AZOICOS	10
3.1 Clasificación de los colorantes azoicos.....	11
3.2 Métodos de síntesis de compuestos azoicos.....	12
3.2.1 Síntesis de compuestos azoicos simétricos	12
3.2.2 Síntesis de compuestos azoicos asimétricos.....	13
4 TOXICOLOGÍA DE LOS COLORANTES AZOICOS.....	14
4.1 Determinación de arilaminas en productos textiles.....	16
4.2 Intercalibración de laboratorios de análisis	17
5 SOLIDEZ DEL COLOR	18
6 OBJETIVOS.....	18
7 METODOLOGÍA.....	19
8 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	20
8.1 Tintura con colorantes dispersos	20
8.1.1 Selección de colorantes dispersos comerciales	20
8.1.2 Síntesis de azoarenos de interés	20
8.1.3 Tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos.....	23

8.1.4 Tintura con colorantes dispersos en disolución acuosa en presencia de surfactantes	34
8.2 Tintura de poliamida con colorantes ácidos	38
8.2.1 Selección de colorantes ácidos comerciales	39
8.2.2 Estudio preliminar del proceso de tintura de muestras de poliamida con colorantes ácidos.....	39
8.2.3 Pruebas de solidez al frote.....	41
8.2.4 Escalado del proceso de tintura con colorantes ácidos comerciales	41
8.3 Estudio general de homogeneidad de las muestras preparadas.....	42
8.3.1 Procedimiento del estudio	42
8.3.2 Análisis de resultados del estudio de intercomparación de laboratorios.....	44
9 CONCLUSIONES.....	52
10 REFERENCIAS	53
11 ANEXOS.....	54
11.1 ANEXO 1 - Parte experimental: síntesis.....	54
11.1.1 Procedimiento general	54
11.1.2 Preparación de (E)-1,2-difenildiaceno 9.....	54
11.1.3 Preparación de (E)-1,2-di-o-tolildiaceno 10.....	56
11.1.4 Preparación de (E)-1,2-bis (4-clorofenil) diaceno 11	56
11.1.5 Preparación de (E)-N-(4-((2-metoxi-5-metilfenil)diacenil)fenil)acetamida 13	57
11.2 ANEXO 2 - Espectros	59
11.3 ANEXO 3 - Parte experimental: tintura	63
11.3.1 Procedimiento estándar de tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos	63
11.3.2 Proceso estándar de tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos en reactor de tintura.....	63
11.3.3 Proceso estándar de tintura con colorantes dispersos en medio acuoso y en presencia de Brij 56	63

11.3.4	Proceso estándar de tintura con colorantes dispersos en medio acuoso con Brij 56 en reactor de tintado	64
11.3.5	Proceso estándar de tintura con colorantes ácidos en matraz Erlenmeyer	64
11.3.6	Proceso estándar de tintura con colorantes ácidos en reactor de tintado..	65
11.4	ANEXO 4: Aminas aromáticas reguladas por el Reglamento REACH 1907/2006/Anexo XVII Y GB 18401-2010	66
11.5	ANEXO 5 – Tabla resumen: lista de colorantes empleados en este proyecto, indicando tipo, tejido sobre el que se aplican y amina aromática susceptible de ser liberada bajo condiciones reductivas en cada caso.	68
11.6	ANEXO 6: Tabla de resultados del estudio de intercomparación de laboratorios	69
11.7	ANEXO 7: Listado de colorantes utilizados	70
11.8	ANEXO 8: Listado de reactivos utilizados	71
11.9	ANEXO 9: Fotografías.....	72

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Lugar de realización

El trabajo se ha realizado en el Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS). El centro, que forma parte de la Red de Centros Singulares de Investigación del Campus de Excelencia Internacional-Campus Vida, de la Universidad de Santiago de Compostela, centra sus objetivos en la aplicación de estrategias para la resolución de problemas en el ámbito de la química biológica y el desarrollo de nuevos materiales funcionales.

1.2 Tutorización

El trabajo ha sido tutorizado por el profesor Dr. Francisco Javier Sardina, catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Santiago de Compostela y por la profesora Dra. María Ángeles Bonet Aracil, profesor Titular de Universidad, adscrita al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Valencia.

1.3 Resumen

La presencia de colorantes azoicos prohibidos que pueden dar lugar a arilaminas cancerígenas en bienes de consumo, y más concretamente en materias textiles, está fuertemente regulada internacionalmente, por lo que es clave el control de los laboratorios y de los métodos analíticos empleados para su detección. Para llevar a cabo este control se necesitan muestras de referencia con concentraciones conocidas de aminas aromáticas prohibidas, que permitan llevar a cabo procesos de intercomparación e intercalibración entre laboratorios.

Durante este proyecto se ha estudiado la preparación de dichas muestras de referencia por tintura de fibras sintéticas (poliamida y poliéster), cuya obtención no ha sido descrita hasta el momento. Los colorantes azoicos necesarios para este estudio se han adquirido o se han sintetizado en el laboratorio. Los procedimientos de tintura empleados han sido los siguientes:

- Tintura de poliamida con colorantes azoicos ácidos en medio acuoso.
- Tintura de poliéster con colorantes dispersos en medio acuoso con presencia de dispersantes.

- Tintura de poliéster con colorantes dispersos en disolventes orgánicos.

2 TINTURA Y COLORANTES

2.1 Tintura

El material textil, después de haber sido sometido a los procesos de hilado y/o tejeduría, presenta el color original de las fibras constituyentes (crudo), sin embargo, y con el objetivo de mejorar su atractivo comercial o su interés, prácticamente siempre se somete a procesos de tintura.

Puede definirse la tintura como el proceso mediante el cual una materia textil puesta en contacto con una disolución o dispersión de un colorante, absorbe éste de tal manera que se impide que el colorante vuelva al baño de tintura.¹

Los colorantes son sustancias químicas, orgánicas o inorgánicas, caracterizadas por su capacidad para absorber o emitir luz en la región visible del espectro. El color aparece como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. Los grupos cromóforos, que imparten color a las sustancias que los contienen, son grupos funcionales insaturados tales como: nitroso, azo, nitro, carbonilo, etc. (Figura 1), que aparecerán unidos a sistemas lineales o cíclicos con dobles enlaces conjugados. Los grupos auxocromo tienen la propiedad de intensificar la acción de los grupos cromóforos y mejoran la afinidad del colorante por la fibra y se corresponden con grupos funcionales que contienen pares libres de electrones como los grupos amino, hidroxilo y sus derivados.

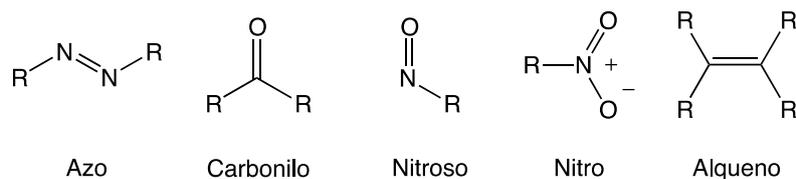


Figura 1. Algunos grupos cromóforos

Actualmente, los colorantes utilizados en la industria textil son mayoritariamente moléculas sintéticas que incluyen en su estructura grupos azo, antraquinona, oxazina, tiazina o estilbeno;² siendo los más importantes los tipos azoicos y antraquinónicos (Figura 2).

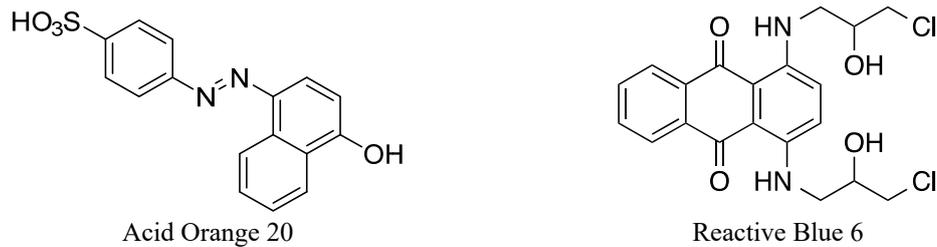


Figura 2. Ejemplos de colorantes azoicos y antraquinónicos.

2.2 Interacción Fibra-Colorante

Los colorantes son sustancias químicas, caracterizadas por un tamaño molecular de pequeño a mediano, que pueden interaccionar con las fibras textiles en el sustrato tintado de tres modos distintos (dependerá de la relación existente entre las estructuras moleculares de los mismos), que se describen a continuación:

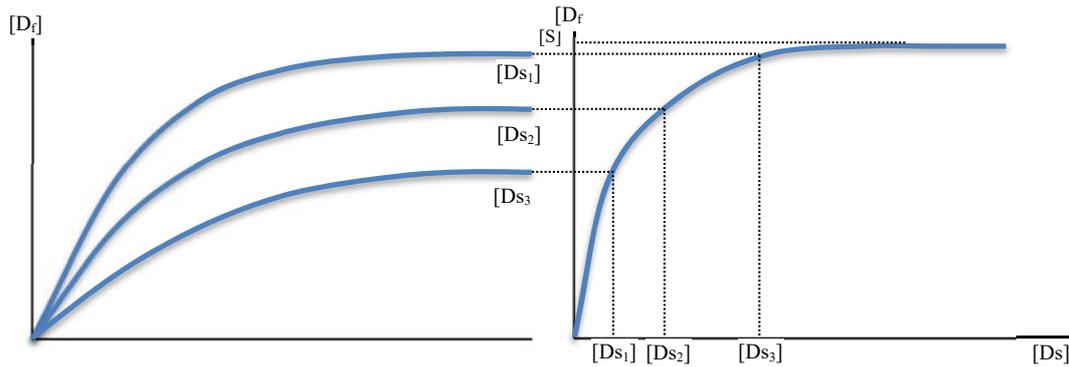
Adsorción físico-química: las fuerzas de interacción entre el colorante y la fibra son de naturaleza no covalente (enlace iónico, enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals). Estas interacciones pueden ser, para determinado tipo de colorantes, lo suficientemente fuertes como para retener las moléculas de colorante sobre las fibras y resistir los tratamientos posteriores de lavado.

Adsorción mecánica: se basa en la formación de materiales colorantes y pigmentos insolubles depositados sobre la fibra. La fuerza de interacción entre los colorantes y las fibras es muy baja y se necesita de un recubrimiento polimérico que atrape a las partículas de colorante para que el tintado posea resistencia suficiente frente a los tratamientos de lavado.

Reacción en fibra: en las condiciones correctas, las moléculas o iones de colorante se unen por enlaces covalentes a las moléculas poliméricas de la fibra.

2.3 Principios físico-químicos de la tintura

Considerando el proceso de tintura como la distribución de un colorante entre al menos dos fases (baño y sustrato), puede describirse este proceso mediante el equilibrio de tintura (proceso absorción/desorción) y la cinética del proceso (fenómenos de transporte y reacción), tal y como se aprecia en los siguientes gráficos:³



Gráfica 1. Representación gráfica de la cinética (izquierda) y de la curva de equilibrio (isoterma de absorción) de un proceso de tintura. $[D_s]$ y $[D_f]$ representan la concentración del colorante en el baño (mol^{-1}) y en el sustrato (mol/kg); t representa el tiempo y $[S]$ representa la concentración de saturación del colorante en la fibra

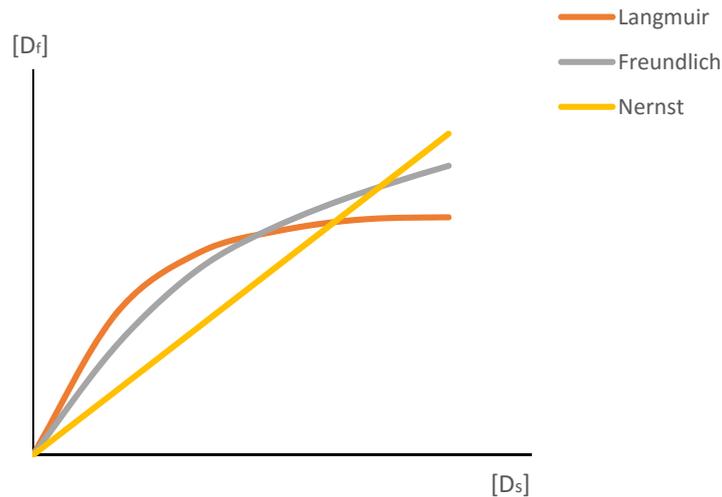
El proceso de distribución del colorante en el sustrato se denominará *adsorción* cuando el colorante quede retenido sobre la superficie del colorante, y *absorción* cuando penetre en el interior de la fibra.

2.3.1 Equilibrio del sistema de tintura

Uno de los parámetros más importantes en la evaluación semicuantitativa del proceso de tintura es la distribución del colorante entre el baño y el sustrato en las condiciones de equilibrio. La relación entre la concentración de colorante en cada una de las fases y la temperatura vendrá dada por una isoterma de reacción. La mayor parte de las curvas de tintura determinadas experimentalmente se pueden ajustar a una de las siguientes isotermas de absorción:

- Langmuir (L): $\frac{[D_f]}{[S]-[D_f]} = K[D_s]$
- Freundlich (F): $\log D_f = \log K + n \log D_s$
- Nernst (N): $D_f = K D_s$

Dónde: $[D_f]$ representa la concentración del colorante en la fibra y $[D_s]$ representa la concentración del colorante en el baño.³



Gráfica 2. Isotermas de Langmuir (L), Freundlich (F) y Nernst (N)

La adsorción de colorantes dispersos en poliéster se correspondería a un modelo combinado Langmuir-Nernst, mientras que la tintura de poliamida con colorantes ácidos se ha observado que tiene un comportamiento próximo al de una isoterma de Langmuir.⁴

2.3.2 *Cinética del proceso de tintura*

La transferencia de colorante desde el baño de tintura a la fibra suele llevar asociadas las siguientes etapas:³

1. Difusión del colorante desde el baño a la fibra
2. Difusión molecular a través de los límites de la capa hidrodinámica
3. Adsorción en la superficie externa del sustrato
4. Difusión molecular dentro de la fibra

Dependiendo del tipo de colorante habrá etapas que adquieran más relevancia, por ejemplo, en el caso de colorantes dispersos, previa a la primera etapa se daría un proceso de solubilización de las partículas de colorante, por lo que la distribución de tamaños de las partículas también influiría en la cinética del proceso.

En el caso de la tintura con colorantes ácidos, en la cual se produce un intercambio iónico, la difusión simultánea de los iones que son intercambiados influenciará la cinética del proceso.

Dependiendo del tipo de fibra, la cinética del proceso se encuentra influenciada por las diferencias estructurales entre las zonas amorfas y las zonas cristalinas de las fibras, así como por la presencia de poros, imperfecciones cristalinas, agujeros, etc. Habrá también una influencia significativa de la temperatura, debido a las propiedades de los polímeros dependientes de esta, tal como la temperatura de transición vítrea (T_g) o la temperatura de fusión (T_m).

Debido a la complejidad de las estructuras poliméricas y la dificultad de tratar de una manera matemática apropiada los fenómenos de difusión en el proceso de tintura, se han desarrollado dos modelos simplificados: el modelo de poros y el modelo de volumen libre disponible. Ambos contribuirían al proceso de difusión en función de la estructura química del polímero, el grado de cristalinidad, el porcentaje de poros estables en el polímero y el grado de movilidad de los diferentes segmentos. Estudios directos e indirectos han sugerido que el modelo de volumen libre es el más adecuado para las tinturas de poliéster y de poliamida.³

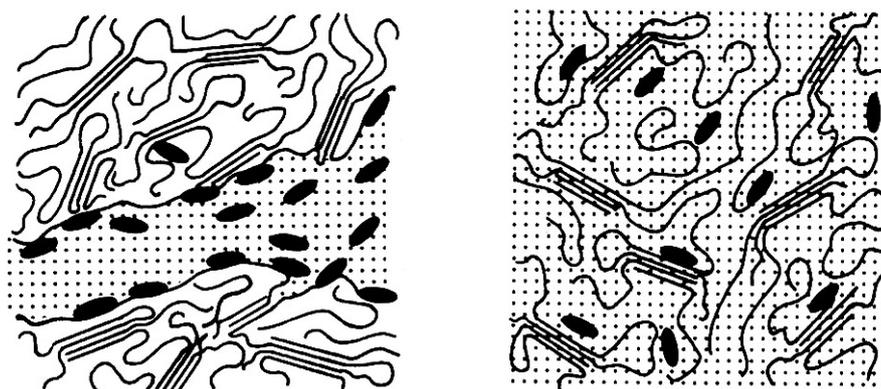


Figura 3. Representación esquemática del modelo de poros y del modelo de volumen libre disponible para la difusión de colorante en fibras poliméricas. Las elipses negras representan las moléculas de colorante, los puntos negros las moléculas de agua. Las líneas rectas paralelas representan las regiones cristalinas y las líneas curvas representan las zonas amorfas del polímero.

2.4 Clasificación de los colorantes

Los colorantes se pueden clasificar de diversas maneras, siendo una de las más empleadas su clasificación por el uso o método de aplicación. Según la misma, podríamos encontrar colorantes ácidos, básicos, directos, mordientes, disolventes, reactivos y dispersos.⁵

En este trabajo se emplearán colorantes ácidos y dispersos, por lo que se describen más detalladamente a continuación.

2.4.1 Colorantes dispersos

Los colorantes dispersos se utilizan fundamentalmente en tintura de fibras como poliéster y acetato de celulosa, y en menor medida, nailon y fibras acrílicas. Se presentan habitualmente como suspensiones acuosas de compuestos orgánicos finamente divididos y con muy baja solubilidad en agua, que se fijan a la fibra mediante fuerzas físicas o fuerzas de Van der Waals, ya que no poseen iones o cargas eléctricas.⁵

British Celanese y British Dyestuffs Corp. fueron las primeras empresas en introducir colorantes dispersos en el mercado, destinadas a la coloración de fibras de acetato de celulosa. Posteriormente, con el aumento exponencial experimentado por el consumo de fibras sintéticas durante las últimas décadas, especialmente de poliéster, se ha producido un importante incremento en la producción y el uso de este tipo de colorantes.⁶

El proceso de tintura de poliéster con colorantes dispersos consiste en la adsorción inicial del colorante, en dispersión acuosa, sobre la superficie de la fibra, seguida de la difusión del mismo en el interior de la misma. Ambas etapas se encuentran muy influenciadas por la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. Así, la baja adsorción de agua por parte del poliéster (un polímero hidrofóbico) provoca que sea necesario llevar a cabo la tintura a una temperatura alta, para facilitar la difusión del colorante disperso dentro de la fibra. Los colorantes dispersos deben tener un tamaño molecular pequeño (habitualmente son compuestos monoazoicos o antraquinónicos) y no poseer grupo solubilizantes en agua tales como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ o $-\text{NR}_3$, con el fin de evitar la afinidad por el baño de tintura (acuoso).¹

Para que se produzca la tintura será necesario superar la temperatura de transición vítrea de la fibra (T_g) con el fin de que el colorante interaccione con las regiones amorfas de la misma. Generalmente, a nivel industrial el proceso de tinción se realiza en autoclave a altas temperaturas (120-130°C) o por tintura a ebullición (de agua) mediante el uso de carriers (compuestos orgánicos adsorbibles por la fibra que modifican las zonas amorfas de esta, mejorando la transferencia del colorante, lo que permite trabajar a temperaturas inferiores a 100 °C, con el consiguiente ahorro energético).⁶

2.4.1.1 Solubilización de colorantes dispersos empleando surfactantes⁷

Con el fin de conseguir la dispersión de los colorantes dispersos en agua y el consiguiente proceso de tintura se suelen emplear sustancias surfactantes. Los surfactantes, o agentes tensioactivos, son compuestos orgánicos con capacidad para provocar una disminución

de la tensión superficial de la interfase de un sistema inmiscible. Estos compuestos están constituidos por una parte hidrofóbica (generalmente una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada, de entre 8 y 18 átomos de carbono) y una cabeza hidrofílica, que puede ser de naturaleza iónica o no iónica.

Cuando un surfactante se disuelve en medio acuoso, las zonas hidrofóbicas interaccionan débilmente con las moléculas de agua mediante fuerzas de Van der Waals, mientras que las cabezas hidrofílicas interactúan de manera más fuerte con las moléculas de agua mediante uniones dipolo-dipolo o ion-dipolo.

A partir de una determinada concentración, denominada Concentración Micelar Crítica (CMC), las moléculas de surfactante comienzan a agregarse, dando lugar a la aparición de micelas, en las que las colas hidrofóbicas quedan orientadas alejadas de las moléculas de agua y las cabezas hidrofílicas quedan orientadas hacia las moléculas de agua (

Figura 4).⁷

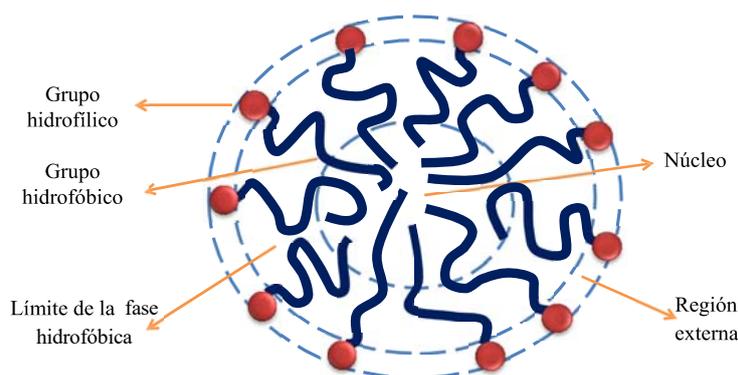


Figura 4. Estructura simplificada de una micela

En el interior de estas micelas sería donde quedarían alojadas las moléculas hidrofóbicas, como los colorantes dispersos (*Figura 5*). Los factores que influirán en esta solubilización de colorantes mediante el empleo de surfactantes son:

- Concentración del agente tensioactivo
- Estructura del agente tensioactivo: El poder de solubilización estará relacionado con la estructura micelar, de tal manera que es necesario buscar el surfactante adecuado para cada colorante, en función de la estructura y tamaño de este.
- Estructura del colorante: Se ha comprobado que cuanto mayor es el tamaño de la molécula del colorante menor es el poder solubilizante que presentan los tensioactivos.

- Temperatura: Un aumento de la temperatura provoca un aumento en la solubilización del colorante.
- Adición de sal: La adición de electrolitos a una disolución en la cual exista un surfactante iónico, provocará un aumento del poder solubilizante, debido a que el electrolito protegerá la carga de los grupos polares.

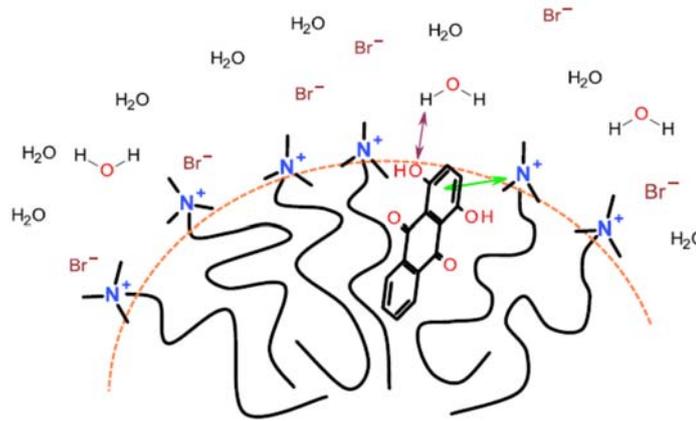
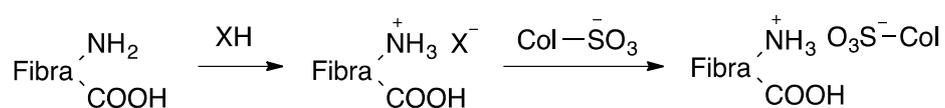


Figura 5. Localización asumida de colorante Solvent Orange 86 en una micela catiónica⁸

2.4.2 Colorantes ácidos

Los colorantes ácidos representan un amplio grupo de colorantes aniónicos con un peso molecular relativamente bajo, en los cuales existe entre uno y tres grupos sulfonato (-SO₃Na), que se disocian completamente en agua (para dar iones -SO₃⁻). Generalmente se trata de compuestos aromáticos monoazoicos, aunque también se emplean compuestos antraquinónicos, donde la presencia de los grupos sulfonato les confieren una alta solubilidad en medio acuoso.

Las fibras que se pueden teñir con este tipo de colorantes son aquellas que presentan centros catiónicos en las condiciones de tintura (seda, lana o poliamida), cuyas moléculas en presencia de agua forman una estructura dipolar que reacciona con los colorantes aniónicos en medio ácido (pH = 2-6) (Esquema 1):¹



Esquema 1. Interacciones fibra-colorante en la tintura con colorantes ácidos

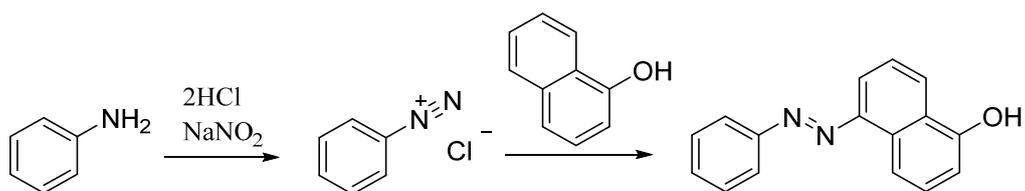
Existe una relación estequiométrica entre la carga iónica del colorante y el número de contraiones presentes en la fibra. Cada una de las fibras debe ser eléctricamente neutra, lo que únicamente ocurre si el número de grupos catiónicos y aniónicos es el mismo, situación que se da en el punto isoeléctrico, controlable mediante ajuste del pH. Por debajo del punto isoeléctrico (pH bajo), las fibras presentarán carga positiva, con un aumento de la afinidad hacia los colorante aniónicos, mientras que por encima del punto isoeléctrico (pH alto) tendrán carga negativa y por tanto rechazarán al colorante aniónico. Este intercambio iónico entre la fibra y el baño, permite describir el proceso de tintura como un proceso de intercambio iónico, en el que pueden aparecer atracciones iónicas y/o interacciones dipolo/dipolo.³

3 COLORANTES AZOICOS

Desde mediados del siglo XIX, los colorantes azoicos han sido usados en numerosas aplicaciones industriales. Existen más de 3000 colorantes azoicos comercialmente asequibles, que representan el 65% del mercado mundial de colorantes. Estos tintes ofrecen una amplia gama de colores y se utilizan para tintar una gran variedad de bienes de consumo, tales como cuero, ropa, alimentos, juguetes, plásticos y cosméticos.⁹ Entre sus propiedades se pueden destacar que son fuertemente tintóreos, presentan buenas solidez de color y, fundamentalmente, que son fáciles de sintetizar industrialmente, además de baratos.¹

Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo que unen dos anillos aromáticos, junto con grupos hidroxilo o amino como auxocromos en la molécula. En condiciones normales, los colorantes azoicos aparecen en la forma *trans*, más estable termodinámicamente.

Se obtienen industrialmente mediante reacción de acoplamiento diazoico (**Esquema 2**), que consiste en una sustitución electrófila aromática entre una sal de arenodiazonio y un anillo aromático activado con grupos dadores de electrones, como alcoholes o aminas.¹⁰ La sal de diazonio se obtiene directamente mediante reacción de diazotación de anilinas.

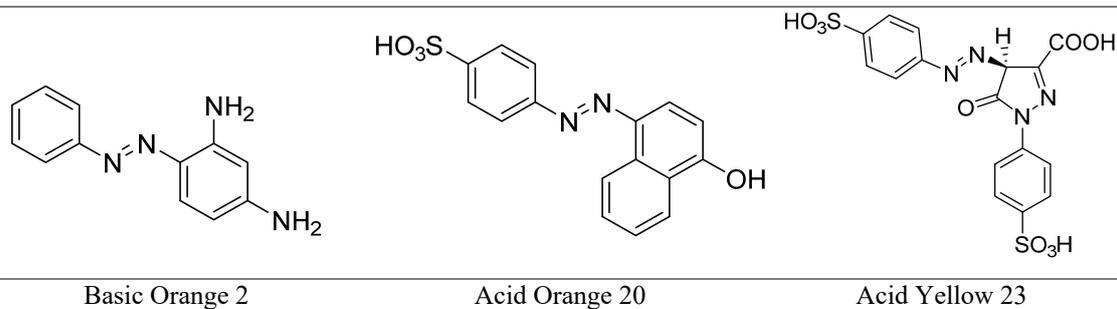


Esquema 2. Reacción de acoplamiento diazoico para la obtención de colorantes azoicos

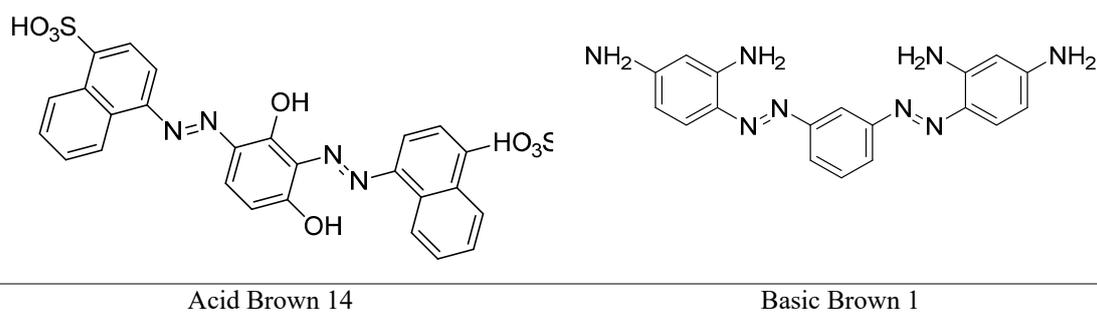
3.1 Clasificación de los colorantes azoicos

La clasificación de los colorantes azoicos se realiza generalmente en función del número de grupos azo presentes: monoazoicos, disazoicos y poliazoicos. Algunos ejemplos representativos se muestran en la siguiente figura:

Monoazoicos



Disazoicos



Poliazoicos

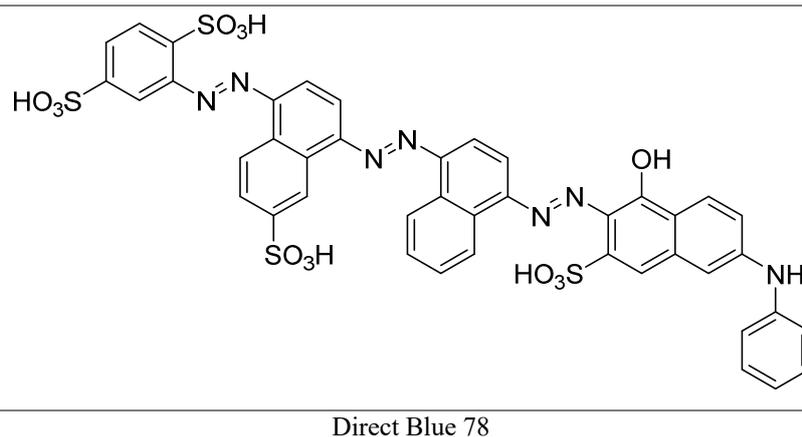


Figura 6. Clasificación de colorantes azoicos

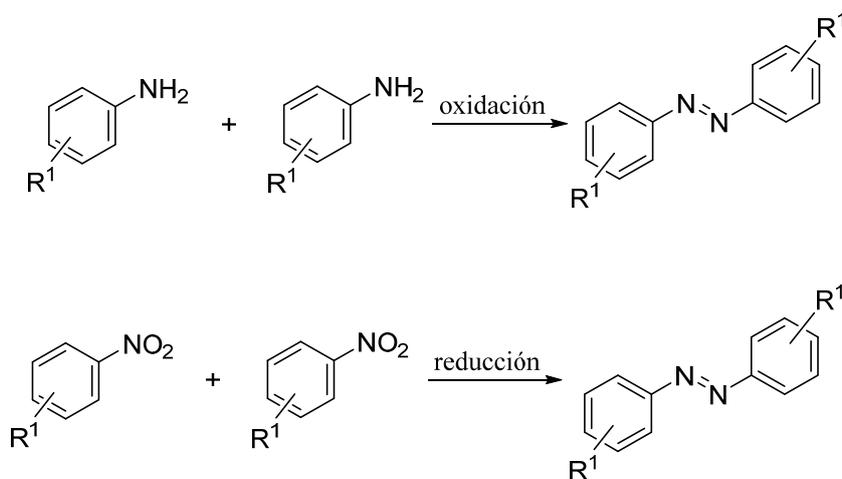
3.2 Métodos de síntesis de compuestos azoicos

Los azocompuestos aromáticos son compuestos ampliamente utilizados como colorantes orgánicos o indicadores.¹¹ Adicionalmente, se han encontrado aplicaciones biomédicas para este tipo de compuestos, tales como agentes liberadores de medicamentos,¹² o aplicaciones en el campo de la ingeniería de materiales por sus buenas propiedades ópticas y fotoeléctricas.¹³

Dada su importancia, la síntesis de este tipo de compuestos tiene gran interés y se han descrito diversas alternativas para su obtención, además del ya mencionado acoplamiento diazoico.

3.2.1 Síntesis de compuestos azoicos simétricos

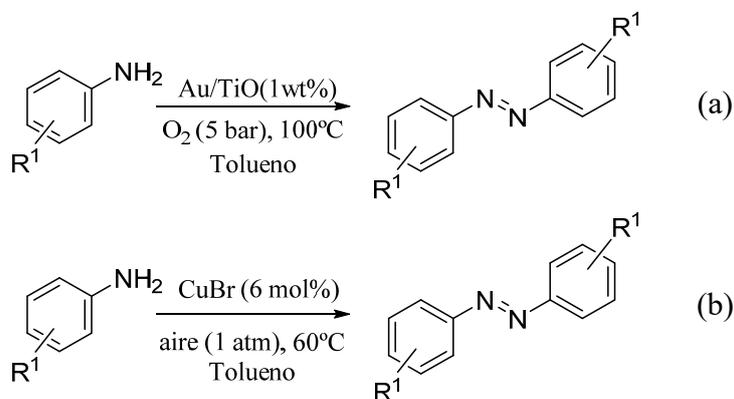
De manera general, la síntesis de compuestos azoicos simétricos se puede llevar a cabo mediante la oxidación de aminas aromáticas en presencia de cantidades estequiométricas de oxidantes como permanganato potásico, tetraacetato de plomo, etc.;¹⁴ o bien por reducción de compuestos nitroaromáticos utilizando cantidades estequiométricas de metales (Esquema 3):¹⁵



Esquema 3. Síntesis de compuestos azoicos simétricos por oxidación de anilinas o reducción de nitrocompuestos aromáticos.

Más recientemente se han desarrollado procedimientos de preparación de azocompuestos aromáticos empleando catalizadores metálicos. Así, el grupo de Corma describió la oxidación aeróbica de anilinas catalizadas por nanopartículas de oro soportadas sobre dióxido de titanio (TiO_2) y dióxido de cerio (CeO_2) en condiciones suaves (Esquema 4 (a)).¹⁶ Una metodología similar ha sido descrita en el grupo de Jiao, aunque empleando CuBr como catalizador en condiciones más suaves (Esquema 4b).¹⁷ Ambos procesos

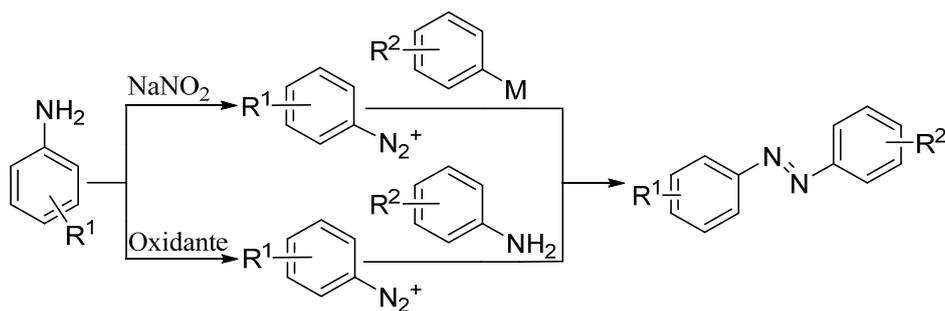
transcurren a través de mecanismos radicalarios y permiten la síntesis de azocompuestos simétricos de manera efectiva. Estas metodologías también permiten la preparación selectiva de azocompuestos asimétricos por combinación de anilinas ricas y pobres en electrones, aunque para ello sea necesario emplear un gran exceso de las unidades sustituidas con grupos atractores de electrones.



Esquema 4. Utilización de catalizadores oro y cobre para síntesis de azocompuestos simétricos

3.2.2 Síntesis de compuestos azoicos asimétricos

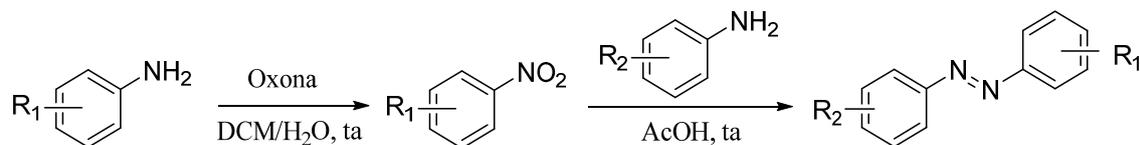
Aparte de estos ejemplos anteriores, catalizados por metales de transición, la preparación de azocompuestos aromáticos asimétricos es más complicada. Por lo general, se utilizan síntesis en dos pasos partiendo de anilinas, bien a través de la generación de una sal de diazonio (acoplamiento diazoico visto anteriormente), o bien a través de intermedios de tipo nitrosobenceno (esquema 5).¹⁸



Esquema 5: Síntesis de azocompuestos no simétricos en dos pasos a partir de anilinas

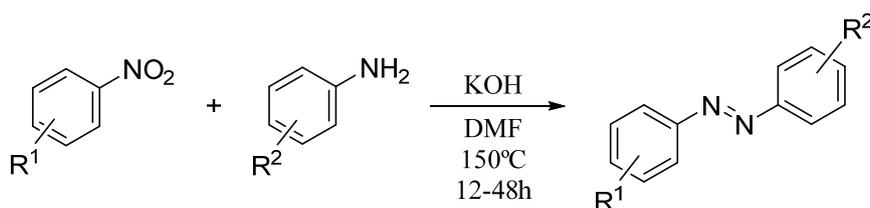
Algunos ejemplos de la preparación de azocompuestos a través de compuestos nitrosoaromáticos han sido recientemente descritos en el grupo de Rück-Braun, mediante la oxidación de anilinas a nitrosarenos utilizando Oxona (triple sal:

2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) como oxidante, seguida del acoplamiento de nitrosoareno con una nueva anilina en ácido acético (Esquema 6).¹⁹



Esquema 6. Oxidación de anilinas en presencia de Oxona

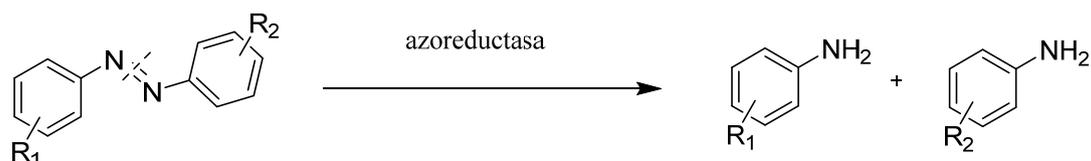
En el año 2011 el grupo de Jiang describió una nueva metodología que permite la obtención de azocompuestos asimétricos en un solo paso. El método de Jiang implica la reacción de nitroarenos con anilinas en presencia de KOH sin necesidad de usar metales o agentes oxidantes.²⁰ Mediante esta metodología se consigue la reducción de compuestos nitroarenos y la oxidación de anilinas en una única etapa. El mecanismo propuesto para esta transformación transcurriría de nuevo mediante la formación in situ de intermedios nitrosarenos (Esquema 7).



Esquema 7. Obtención de azocompuestos mediante síntesis en un solo paso

4 TOXICOLOGÍA DE LOS COLORANTES AZOICOS

Los colorantes azoicos son relativamente resistentes a la degradación, sin embargo, bajo ciertas condiciones algunos de ellos se pueden degradar liberando aminas aromáticas (por ejemplo, una vez absorbidos por el cuerpo pueden ser reducidos por azoreductasas presentes en la microflora intestinal, en células hepáticas o en células epidérmicas, (Esquema 8).⁹ Desde el punto de vista de la salud de los usuarios de bienes de consumo tintados con colorantes azoicos, las principales rutas de exposición de los consumidores a estas sustancias y a sus productos de degradación son la ingestión oral y la absorción cutánea.



Esquema 8. Proceso reductivo de colorantes azoicos

El riesgo cancerígeno de las aminas aromáticas en los seres humanos fue observado por primera vez en el año 1985 por el cirujano alemán Ludwig Rehn, quien reportó altos valores de cáncer de vejiga en trabajadores de la industria de tintura, que estaban expuestos a elevadas cantidades de anilina. En años posteriores, estudios epidemiológicos mostraron evidencias adicionales de la relación entre la exposición prolongada a ciertas aminas aromáticas y el riesgo de desarrollar cáncer. A raíz de estos estudios, un cierto número de aminas aromáticas fueron consideradas como cancerígenas y, por lo tanto, que presentan un alto riesgo para los consumidores de artículos tintados.

En julio del año 1994 el gobierno alemán presentó una lista de 20 aminas aromáticas cancerígenas que pueden producirse por reducción de colorantes azoicos. El uso de colorantes que pudiesen dar por reducción alguna de las 20 arilaminas de la citada lista fue prohibido por la German Consumer Goods Ordinance. Basada en esta legislación alemana, las directivas 76/769/CEE, 2002/61/CE, y 2004/21/CE de la Unión Europea han restringido el uso de colorantes azoicos en artículos textiles y de cuero que puedan entrar en contacto directo y prolongado con la piel humana o la cavidad bucal y liberar cualquiera de las aminas aromáticas prohibidas. Actualmente la presencia de 22 arilaminas cancerígenas en productos textiles de consumo está regulada por el Reglamento EC 1907/2006 (Normativa REACH, Anexo XVII). Además de las 20 aminas enumeradas en la legislación alemana, se añadieron dos más: el 4-aminoazobenceno (en adelante 4-AAB) y 2-metoxianilina.

Finalmente, la norma china GB 18401:2010 (National General Safety Technical Code for Textile Products) es, de toda la legislación internacional en esta materia, la más restrictiva en cuanto a concentración de arilaminas permitida, limitando la concentración máxima a 20 mg/Kg para 24 aminas aromáticas (ver anexo 2).

4.1 Determinación de arilaminas en productos textiles

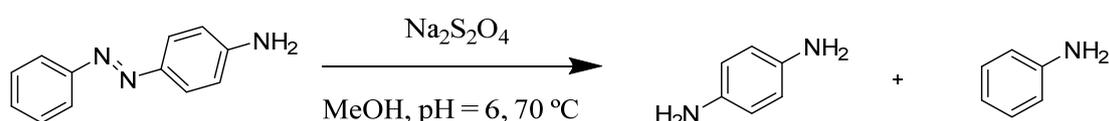
Con el fin de controlar la presencia de colorantes azoicos prohibidos en artículos de consumo se ha explorado la determinación directa de los colorantes presentes en los artículos a analizar; sin embargo, la gran cantidad de posibles colorantes utilizados y el uso combinado de varios colorantes en aplicaciones industriales ha provocado que la determinación de las aminas aromáticas producidas después de la reducción de los colorantes sea el método de control elegido para establecer el cumplimiento de las normativas aplicables.⁹ Independientemente del colorante o de la combinación de colorantes utilizada, la presencia de aminas aromáticas específicas en el extracto reducido del tejido indica la presencia de uno o más colorantes azoicos prohibidos en la muestra. La determinación y cuantificación de las 22 arilaminas prohibidas en la Unión Europea se lleva a cabo, por la aplicación del Estándar Europeo (Norma) EN-14362:2012:

- UNE-EN 14362-1:2012. Parte 1- Detección del uso de ciertos colorantes azoicos accesibles con y sin extracción de fibras.
- UNE-EN 14362-3:2012. Parte 3- Detección del uso de ciertos colorantes azoicos, que pueden liberar 4-aminoazobenceno.

El procedimiento analítico general de determinación de aminas aromáticas en muestras textiles implica cuatro etapas: ²¹

1. Pretratamiento y extracción de colorantes a partir de las muestras textiles
2. Reducción de los colorantes extraídos por medio de un agente reductor apropiado en condiciones controladas de acidez y temperatura
3. Extracción, limpieza y preconcentración de las aminas
4. Separación cromatográfica seguida de la determinación de los analitos.
 - La detección de arilaminas reguladas puede efectuarse utilizando las siguientes técnicas cromatográficas:
 - Cromatografía de capa fina (TLC) o equipo de cromatografía de capa fina de alta resolución (HPTLC), incluyendo la detección apropiada.
 - Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con gradiente de elución y detector de array de diodos (DAD) o detector selectivo de masas (MS).
 - Cromatografía de gases (GC) con detector de ionización de llama (FID) o detector selectivo de masas (MS).
 - Electroforesis capilar (CE) con detector de array de diodos (DAD).

En el anexo 3 de la Norma EN-14362:2012 se indica particularmente como llevar a cabo el análisis de una de las arilaminas prohibidas, el 4-aminoazobenceno (4-AAB). Esta arilamina presenta un grupo azo y en las condiciones normales de reducción empleadas en el método UNE-EN 14362-1:2012 da lugar directamente a anilina y 1,4-fenilendiamina:



Esquema 9. Proceso reductivo del 4-aminoazobenceno

La modificación del método implica el uso de unas condiciones de reducción más suaves que las empleadas en el método normal, EN 14362-1:2012, que permiten mantener la integridad del grupo azo del 4-AAB durante la etapa de reducción.

4.2 Intercalibración de laboratorios de análisis

Dada la importancia de los análisis de arilaminas y su repercusión en la comercialización de productos textiles, es importante el control de los laboratorios de análisis y de los métodos de ensayo empleados. Este control se lleva a cabo mediante estudios de intercalibración entre laboratorios, empleando para ello muestras normalizadas o de referencia.

La intercalibración se define como un ejercicio para determinar si la exactitud de los métodos analíticos que se utilizan en los laboratorios son adecuados además de ser precisos. Estos ejercicios tienen como principal objetivo evaluar:

- los errores analíticos que producen en el grupo de laboratorios estudiados.
- la calidad de un laboratorio en particular.
- si cada grupo de laboratorios consigue una exactitud analítica aceptable y si los errores analíticos están bajo control.

Para los ensayos de intercalibración para análisis de colorantes azoicos en sustratos textiles existe un instituto, *Institute for Interlaboratory Studies* (IIS) que anualmente organiza un ejercicio interlaboratorios con muestras de referencia. Sin embargo, este organismo usa siempre muestra de referencia de origen natural (algodón) y no especifica cómo son preparadas dichas muestras, lo que resta valor a sus estudios.

5 SOLIDEZ DEL COLOR

La AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists) define la solidez de color como la resistencia de un material a cambiar en cualquiera de sus características de color y transferir su coloración a materiales adyacentes, como resultado de la exposición del material a cualquier entorno con el que pueda entrar en contacto durante su procesamiento, análisis, almacenamiento y uso.

Existen más de 30 métodos de ensayo para evaluar las propiedades de solidez de color; estos incluyen la solidez al lavado, luz, polvo, secado, limpieza, sudoración, abrasión, calor, etc. El tipo de producto que se confecciona determina qué tipo de solidez es importante determinar y, por consiguiente, el tipo de prueba que es relevante.⁵

Para evaluar la descarga se utilizará una de las dos escalas de grises, de cinco o nueve contrastes, descritas en la Norma ISO 105-A03.²²

En este trabajo se han llevado a cabo pruebas de solidez al frote, que sirven para determinar la cantidad de color transferido de la superficie de sustratos textiles coloreados a otras superficies mediante el rozamiento y, por tanto, constituyen una forma de evaluar la calidad del tintado en sí.

6 OBJETIVOS

En la introducción se ha mencionado la importancia de los análisis de arilaminas en la industria textil y, como consecuencia, del control de los laboratorios y métodos de ensayo empleados en los mismos para la detección de las aminas aromáticas prohibidas. Este control requiere la preparación de muestras de referencia y, hasta el momento, no se ha descrito ningún método estandarizado de preparación de las mismas. Adicionalmente, tampoco se encuentran disponibles en el mercado muestras de correlación de fibras sintéticas.

Con estos antecedentes, el objetivo de este proyecto es el desarrollo de un método de preparación de muestras de referencia que contengan arilaminas prohibidas, a partir de fibras sintéticas.

Teniendo en cuenta que las muestras se emplearán para evaluar la detección de las arilaminas prohibidas más representativas, para el proceso de tintado se emplearán tanto colorantes comerciales prohibidos como compuestos azoicos sintetizados en el transcurso

de este proyecto que contengan arilaminas prohibidas y que permitan completar el abanico de arilaminas a detectar.

7 METODOLOGÍA

1. Selección de colorantes azoicos comerciales (dispersos y ácidos) que contengan arilaminas prohibidas de interés
2. Síntesis de compuestos azoicos en el laboratorio que complementen el abanico de colorantes precursores de arilaminas prohibidas disponibles
3. Optimización del proceso de tintura en tejidos de poliamida y poliéster con colorantes dispersos: en disolventes orgánicos o en medio acuoso con presencia de surfactantes
4. Optimización del proceso de tintura en tejidos de poliamida con colorantes ácidos
5. Evaluación de la homogeneidad y solidez de color en las fibras tintadas
6. Determinación y cuantificación de las aminas aromáticas prohibidas correspondientes en las fibras tintadas
7. Escalado del proceso de tintura y preparación de muestras de referencia

8 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Tintura con colorantes dispersos

8.1.1 Selección de colorantes dispersos comerciales

El trabajo se comenzó realizando un estudio general de los colorantes dispersos disponibles comercialmente. Se han seleccionado los siguientes para llevar a cabo los estudios de tintura, siendo en todos los casos compuestos azoicos que incorporan en su estructura arilaminas prohibidas (Figura 7).

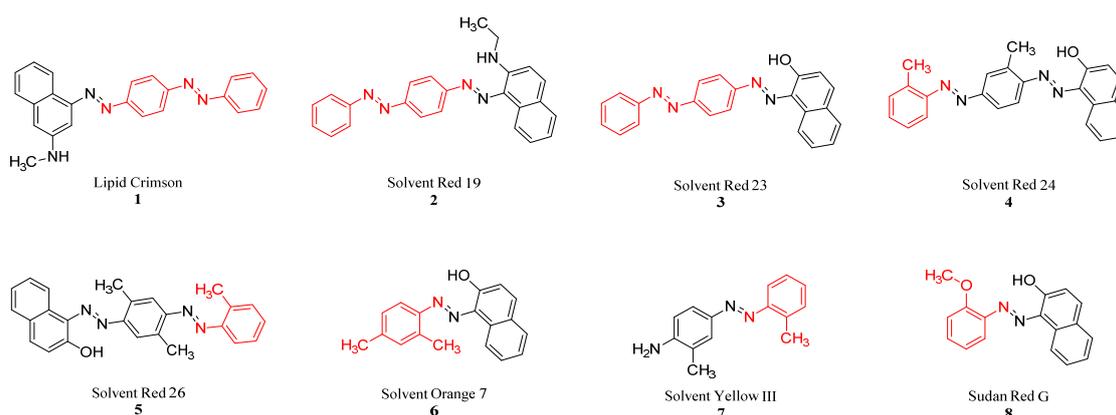


Figura 7. Colorantes dispersos comerciales seleccionados

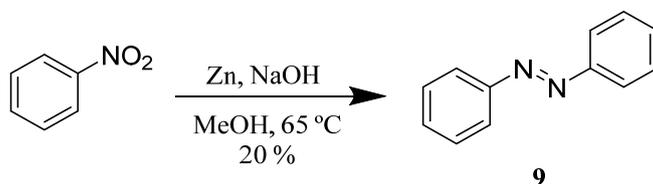
8.1.2 Síntesis de azoarenos de interés

Durante el transcurso de este trabajo también se ha estudiado la preparación de compuestos azoicos con potencial aplicación como colorantes dispersos en el laboratorio. Este estudio permite aumentar el abanico de colorantes disponibles para llevar a cabo los estudios de tintura, preparando compuestos que contengan arilaminas prohibidas no presentes en los colorantes comerciales seleccionados, tales como 4-cloroanilina, p-cresidina o 2-naftilamina.

8.1.2.1 Síntesis de azoarenos mediante reducción de nitrocompuestos

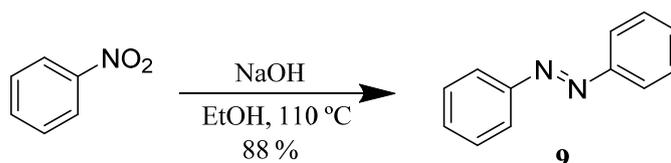
Se comenzó abordando la preparación de azobencenos simétricos por reducción de nitrobenzenos empleando zinc en medio básico (NaOH).²³ El estudio se comenzó con la preparación del compuesto más sencillo, el azobenceno **9**, que se obtuvo como un sólido naranja con un bajo rendimiento (Esquema 10).

En el espectro de ^1H -RMN de **9** destacan dos multipletes a δ 8.05 y 7.58 ppm, que se corresponden con los protones aromáticos. En el espectro de ^{13}C -RMN se comprobó la presencia de cinco señales localizadas entre δ 160 y 120 ppm, región donde aparecerían las señales de los carbonos aromáticos de la molécula. En el espectro de IR se comprobó la presencia del grupo azo con una banda a 1452 cm^{-1} .



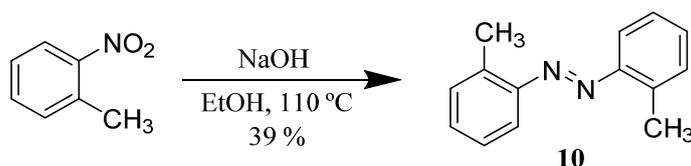
Esquema 10

Cuando la misma reacción se llevó a cabo directamente en medio básico y empleando etanol como disolvente (Esquema 11), según la metodología descrita previamente en el grupo de Gund,²⁴ se consiguió obtener el azobenceno **9** con un muy buen rendimiento.



Esquema 11

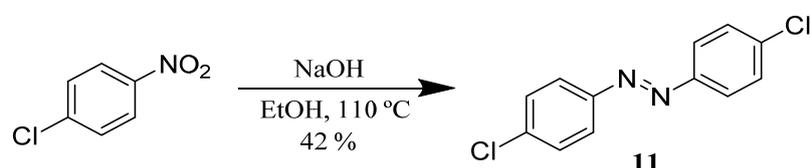
A continuación, se empleó esta última metodología para la preparación de azobencenos partiendo de nitrobenzenos sustituidos, como el 1-metil-2-nitrobenzeno (Esquema 12). De forma análoga, se obtuvo el azocompuesto **10** como un sólido rojo, con un moderado rendimiento. En el espectro de ^1H -RMN de **10** destacamos un doblete a δ 7.59 ($J = 8.02$ Hz) y un multiplete a δ 7.28 ppm correspondientes a los protones aromáticos, junto con un singulete a δ 2.73 ppm correspondiente a los metilos de la molécula. En el espectro de ^{13}C -RMN se comprobó la presencia de señales entre δ 115.7 y 150.9 ppm pertenecientes a los carbonos aromáticos, así como una señal a δ 17.4 perteneciente a los dos metilos. En el espectro de IR se comprobó la presencia del grupo azo mediante una banda a 1456 cm^{-1} .



Esquema 12

Cuando la misma reacción se llevó a cabo partiendo de 1-cloro-4-nitrobenzoceno, el 1,2-bis (4-clorofenil) diaceno **11** se obtuvo como un sólido naranja con un moderado rendimiento. Este azocompuesto incorporara en su estructura 4-cloroanilina, una arilamina no presente en ninguno de los colorantes comerciales seleccionados previamente.

En el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de **11** destacamos dos dobletes, a δ 7.87 ($J = 8.8$ Hz) y 7.50 ($J = 8.8$ Hz) ppm, originados por los protones aromáticos de la molécula. En el espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ se comprobó la aparición de cuatro señales entre δ 160 y 120 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos, dos correspondientes a los CH y otras dos que se corresponderían a los carbonos cuaternarios. En el espectro de IR se comprobó la presencia del grupo azo mediante una banda a 1478 cm^{-1} .

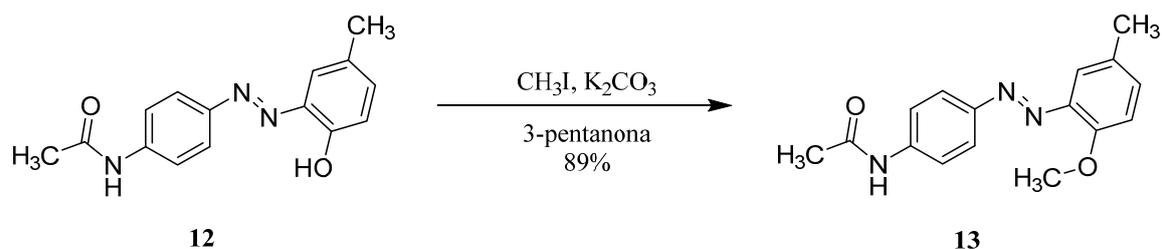


Esquema 13

Empleando esta metodología se ha conseguido sintetizar, además del azobenceno **9**, dos azoareños 1,2-di-*o*-tolildiaceno **10** y 1,2-bis (4-clorofenil) diaceno **11**, que pueden dar lugar a *o*-toluidina y *p*-cloroanilina en los análisis de arilaminas.

8.1.2.2 Derivatización de colorantes azoicos comerciales

Otra forma de abordar la preparación de colorantes capaces de proporcionar aminas aromáticas de interés, es la derivatización directa de colorantes comerciales. Así, una de las posibilidades más sencillas para la obtención de un colorante que contuviera en su estructura *p*-cresidina sería la alquilación del Disperse Yellow III **12** con un agente metilante como el yoduro de metilo (ver Esquema 14). Después de una optimización de las condiciones de reacción (ver parte experimental)²⁵, se consiguió la preparación del azocompuesto **13** como un sólido rojo con un excelente rendimiento.



Esquema 14

En el espectro de ^1H -RMN de **13** destacamos un doblete a δ 7.90 ($J = 7.9$ Hz) ppm, un doblete a 7.66 ($J = 9.09$ Hz) ppm, un singulete a 7.47, un multiplete a 7.26 ppm y un doblete a 6.99 ($J = 7.09$ Hz) ppm, correspondientes a los protones aromáticos. También aparecen singuletes a δ 4.00, 2.34 y 2.20 ppm pertenecientes a los distintos metilos de la molécula; la señal a 4.00 ppm correspondería al metilo incorporado. En el espectro de ^{13}C -RMN aparecen señales entre δ 169.2 a 112.8 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos junto con señales a δ 56.4, 24.6, 20.2 ppm correspondientes a los metilos de la molécula. Por otro lado, en el espectro de IR se pueden ver bandas características del grupo carbonilo, a 1666 cm^{-1} , y del grupo azo, a 1453 cm^{-1} .

8.1.3 Tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos

8.1.3.1 Antecedentes

El consumo cada vez mayor de fibras sintéticas de naturaleza hidrofóbica y el empleo de compuestos químicos de la misma naturaleza para proporcionarles color, originan dificultades técnicas para efectuar los tratamientos de tintura en medio acuoso. Algunos de los problemas observados son la falta de penetración de los colorantes, solidez al frote y a la sublimación diferentes, necesidad de emplear una gran cantidad de productos humectantes y dispersantes (auxiliares), tiempos del proceso demasiado largos, etc.

El empleo de disolventes orgánicos permite una mejora de las técnicas de aplicación, reduciendo considerablemente la energía térmica implicada en los procesos, así como la mayor rapidez en la humectación y en el secado de las fibras sintéticas.

Sin embargo, el empleo de disolventes orgánicos para llevar a cabo procesos de tintura a escala industrial plantea una serie de problemas técnico como son:

- Necesidad de creación de nuevos tipos de maquinaria e instalaciones que permitan llevar a cabo los procesos de tintura sin pérdida de disolvente, asegurando su completa recuperación.
- Desarrollo de nuevas metodologías de tintura, dado que las existentes están pensadas para llevarse a cabo en medio acuoso.
- Para que un disolvente tenga aceptación en la industria textil, sería necesario que fuera barato, inerte a las fibras, no corrosivo y fundamentalmente no inflamable ni tóxico.
- Se requeriría el desarrollo de nuevos productos auxiliares para la tintura.

Estas contrapartidas dificultan el empleo de procesos de tintura en disolventes orgánicos a nivel industrial; sin embargo, las oportunidades que ofrece resultarían útiles para llevar a cabo tinturas a escala de laboratorio o planta piloto. Por lo tanto, serían aprovechables en la tintura de fibras sintéticas con colorantes dispersos para la preparación de muestras de referencia, objetivo de este proyecto.

8.1.3.2 Tintura por agotamiento

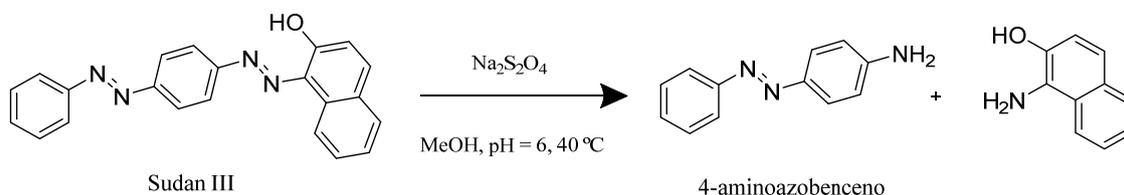
En este trabajo se van a realizar procesos de tintura por agotamiento, donde el colorante se encuentra disuelto en el seno de una solución (baño de tintura) y se fija en la materia textil como consecuencia de una transferencia del colorante del baño a la fibra, lo que se produce por la intervención de las fuerzas de afinidad entre el colorante y la materia textil a teñir.

Inicialmente es necesario lograr las condiciones óptimas para que el colorante disuelto en el baño de tintura alcance la superficie de la fibra sumergida en el mismo. Una vez que se han alcanzado niveles satisfactorios de distribución superficial (igualación) e interna (difusión), se establece un equilibrio dinámico estable entre la fibra y el colorante.

El trabajo se comenzó con un experimento para verificar la operatividad de este método de tintura empleando disolventes orgánicos. Se eligieron como disolventes los alcoholes etilenglicol y 2-propanol.

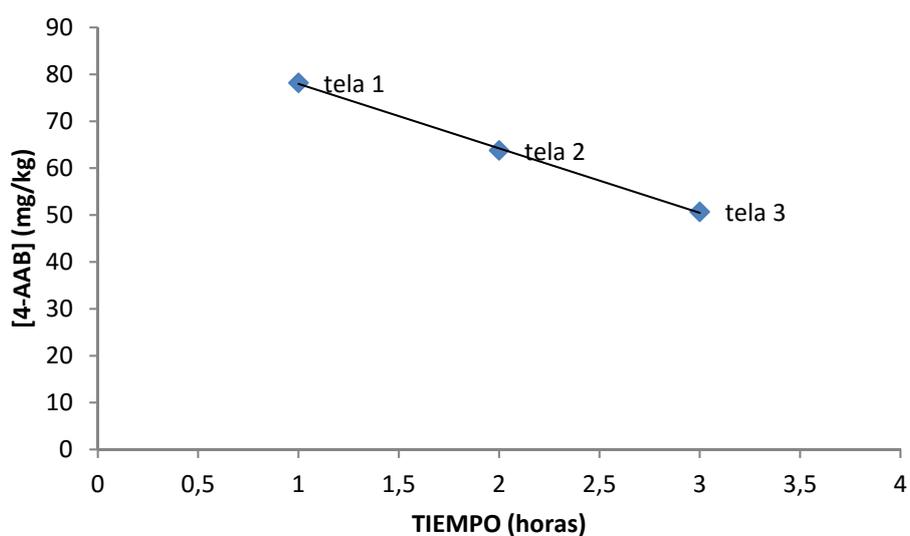
Se preparó una disolución del colorante Solvent Red 23 (también denominado Sudan III) en etilenglicol y se procedió a tinter tres telas de poliamida sucesivamente en el mismo

baño de tintura. El tiempo de tintado de cada una fue de 1 hora (ver Anexo 3). Con el fin de evaluar la eficiencia del proceso, se determinaron las cantidades de 4-aminoazobenceno (4-AAB) en las muestras tintadas. Esta arilamina aparecería en los análisis de las muestras teñidas con Solvent Red 23 por el método estándar de detección que implica una etapa de reducción del colorante (esquema 14).



Esquema 14. Proceso reductivo del colorante Sudan III

Tal como se esperaba, los resultados muestran una reducción gradual de la concentración de arilamina presente en las muestras (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.), debido a la disminución del colorante presente en el baño tras los sucesivos procesos de tintura.



Gráfica 3. Representación del método de tintura por agotamiento

8.1.3.3 Optimización de las condiciones de tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos sobre poliamida y poliéster

Una vez demostrado que el método de tintura por agotamiento es aplicable para este estudio, se procedió a optimizar las condiciones del proceso. Para ello, se realizó un estudio de la influencia de ciertos parámetros del proceso que podrían afectar a la cantidad de colorante que se puede integrar en el tejido (consecuentemente a la concentración de

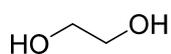
amina aromática derivada del mismo). Los parámetros considerados fueron los siguientes:

1. el disolvente orgánico empleado,
2. la temperatura,
3. el tiempo de tintura,
4. el lavado posterior de los tejidos tintados.

Para la optimización, en todos los casos se empleó el colorante prohibido Solvent Red 23, por lo que la evaluación de la eficiencia del proceso se llevó a cabo en base a la cantidad de 4-AAB detectada en las muestras tintadas. Este colorante presenta un color rojo intenso y resulta adecuado para teñir fibras artificiales como poliéster y poliamida, que son los tejidos seleccionados para llevar a cabo las pruebas en el laboratorio y la preparación de las muestras de referencia deseadas (ver Anexo 3).

En todas las pruebas realizadas se han utilizado trozos de tejido con unas medidas que comprenden desde 5x5 cm² a 50x50 cm². Según estos tamaños, las tinturas se han llevado a cabo en matraces Erlenmeyer de 500 mL con agitación mecánica, o en un reactor de tintura SIMPLEX-2 de 3 L, respectivamente.

Los tiempos de tintura empleados fueron de 1, 2 ó 20 horas y los disolventes ensayados han sido 2-propanol y etilenglicol, con temperaturas de trabajo en el intervalo 60-90 °C (Anexo 3), temperaturas relativamente suaves en comparación con las que se emplean a nivel industrial en la tintura con colorantes dispersos.



etilenglicol



propan-2-ol

Esquema 15. Estructuras de los disolventes utilizados, etilenglicol y 2-propanol

Finalmente, una vez tintado satisfactoriamente el tejido, se lleva a cabo un proceso de lavado del mismo, con el fin de eliminar posibles restos de colorante que no se hayan integrado en la tela y que podrían dar lugar a resultados erróneos en los análisis de arilaminas.

Una vez resumida la metodología general empleada en la tintura, procederemos a discutir los resultados obtenidos, comenzando por la tintura de muestras de poliamida (Tabla 1).

De nuevo, se incluyen los resultados de los análisis de 4-aminoazobenceno correspondientes a cada uno de las muestras; estos análisis se han llevado a cabo en colaboración con la empresa AMSLab S. L. (Lugo).

8.1.3.3.1 Optimización de las condiciones de tintura sobre poliamida

Los resultados de las pruebas de tintura en muestras de poliamida se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Optimización de la tintura con Solvent Red 23 sobre fibras de poliamida en disolventes orgánicos.^a

Entrada	Disolvente	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Lavado ^b	[4-AAB] (mg/kg) ^c
1	(CH ₃) ₂ CHOH	25 (x2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	21.4
2	(CH ₃) ₂ CHOH	25 (x2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	2.4
3	(CH ₂ OH) ₂	25 (x2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	130.9
4	(CH ₂ OH) ₂	25 (x2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	19.2
5	(CH ₂ OH) ₂	100 (x2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	77.3
6	(CH ₂ OH) ₂	100 (x2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	13.7
7	(CH ₂ OH) ₂	16 (x4)	70	2	CH ₃ OH	18.9
8	(CH ₂ OH) ₂	16 (x4)	70	2	H ₂ O	69.3
9	(CH ₂ OH) ₂	100	70	2	CH ₃ OH	31.5
10	(CH ₂ OH) ₂	100	70	2	H ₂ O	50.2

^a Condiciones del proceso: matraz Erlenmeyer (500 mL) con agitación mecánica para 200 mL de disolvente/90 mg de Solvent Red 23; ^b US = ultrasonidos; ^c Cantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-3:2012*.

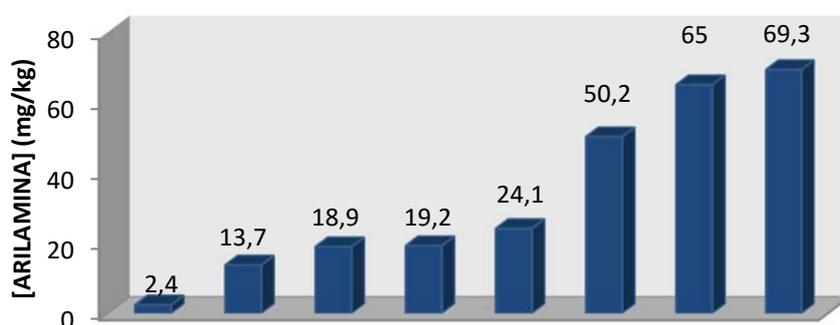
De los datos recogidos se puede destacar:

- La cantidad de 4-AAB, y consecuentemente de colorante incorporado en la tela, es menor en las pruebas llevadas a cabo con 2-propanol que en las realizadas en etilenglicol (entradas 1-4) en condiciones comparables de tiempo y temperatura. Esto se explicaría por la mayor afinidad del colorante Solvent Red 23 por el 2-propanol, lo que implicaría mayor solubilidad en el disolvente y una peor migración hacia la fibra (menor coeficiente de reparto fibra/disolvente).

- Como se esperaba, se detecta un aumento de la cantidad de colorante incorporado al incrementar el tiempo de tintura (Entradas 1-6) (ver Anexo 3 para imágenes de los tejidos tintados).
- Cuando se hace un lavado posterior a la tintura con metanol, el tejido muestra una menor concentración de amina aromática (entradas 7-10), esto se debe a que cierta cantidad de Solvent Red 23 es arrastrada de la fibra por el disolvente de lavado.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que el proceso de tintura de poliamida con Solvent Red 23 en disolventes orgánicos se puede realizar de forma efectiva para conseguir un rango de concentraciones de colorante incorporado. Esto permite obtener una serie de muestras en las que se pueden detectar concentraciones de 4-AAB distintas según las condiciones del proceso de tintura.

De modo general, para la tintura de muestras de poliamida en etilenglicol serían suficientes unas dos horas y una temperatura de 70 °C. Los resultados obtenidos empleando estas condiciones y distintos lavados se muestran en el siguiente gráfico.



Gráfica 4. Esquema representativo de las concentraciones de 4-AAB obtenidas al realizarse el proceso de tintura en etilenglicol, a 70-80 °C, durante 2 h y con diferentes condiciones de lavado.

8.1.3.3.2 Optimización de las condiciones de tintura sobre poliéster

Los resultados de las pruebas de tintura en muestras de poliéster se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Optimización de los parámetros de tintura con Solvent Red 23 sobre fibras de poliéster.^a

Entrada	Disolvente	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Lavado ^b	[4-AAB] (mg/kg) ^c
1	(CH ₃) ₂ CHOH	25 (x2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	5.1
2	(CH ₃) ₂ CHOH	25 (x2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	3.5
3	(CH ₂ OH) ₂	100 (x2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	8.1
4	(CH ₂ OH) ₂	25 (x2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	2.8
5	(CH ₂ OH) ₂	225 (x2)	80	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	3.8
6	(CH ₂ OH) ₂	100 (x2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	1.95
7	(CH ₂ OH) ₂	100	90	2	CH ₃ OH	2.3
8	(CH ₂ OH) ₂	100	90	2	H ₂ O	5.6

^a Condiciones del proceso: matraz Erlenmeyer (500 mL) con agitación mecánica para 200 mL de disolvente/90 mg de Solvent Red 23; ^b US = ultrasonidos; ^c Cantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-3:2012*.

Las conclusiones que se pueden extraer de pruebas realizadas sobre tejidos de poliéster, son:

- Se produce un ligero incremento de la incorporación de colorante a la tela, y por tanto mayores detecciones de la arilamina correspondiente (4-AAB), cuando se utiliza etilenglicol como disolvente (entradas 1 y 2) (ver Anexo para imágenes).
- Se observó un aumento de la incorporación de colorante con el tiempo (entradas 3 y 4) y una disminución de la cantidad de colorante cuando se hacen los lavados incluyendo metanol en el proceso (entradas 6-8).

Es importante destacar que el poliéster presenta una estructura molecular muy cerrada que impide el fácil acceso de los colorantes, por ello el rango de concentraciones detectadas de amina aromática (2-8.1 mg/kg) es inferior a los valores observados para los experimentos con poliamida (hasta 70 mg/kg).

Para conseguir mayores incorporaciones en fibras de poliéster, se necesitarían unas condiciones de tintura más agresivas que en el caso de la poliamida, aumentando tanto el tiempo de inmersión en el baño como la temperatura del mismo.

8.1.3.4 Pruebas de solidez al frote

Teniendo en cuenta que las pruebas de solidez al frote son una forma de evaluar la calidad de la tintura (ver introducción), se han escogido aleatoriamente 8 muestras tintadas de poliamida y poliéster y se ha determinado su solidez al frote seco. Los resultados se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 3. Pruebas de solidez al frote realizadas sobre fibras de poliamida y poliéster.¹

Fibra	Disolvente	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Lavado	Solidez	
						Frote seco	Frote Húmedo
PA	(CH ₂ OH) ₂	100 (x 2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	5	5
PA	(CH ₂ OH) ₂	100 (x 2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	5	5
PA	(CH ₂ OH) ₂	100	70	2	CH ₃ OH	5	5
PA	(CH ₂ OH) ₂	100	70	2	H ₂ O	5	5
PE	(CH ₂ OH) ₂	100 (x 2)	70	20	CH ₃ OH/H ₂ O/US	5	5
PE	(CH ₂ OH) ₂	100 (x 2)	70	2	CH ₃ OH/H ₂ O/US	5	5
PE	(CH ₂ OH) ₂	100	90	2	CH ₃ OH	5	5
PE	(CH ₂ OH) ₂	100	90	2	H ₂ O	5	5

Se han escogido 4 muestras de poliamida y 4 de poliéster, tintadas en diferentes condiciones y lavadas empleando tanto metanol como agua. La etapa de lavado posee especial importancia en las pruebas de solidez, ya que si se efectúa un buen lavado es menos probable que permanezcan restos de colorante superficiales (no integrado en la fibra) y por tanto que las muestras sean más homogéneas. En todos los casos los valores de solidez en términos de resistencia al frote adoptan el valor máximo (5, de una escala 1 a 5), lo que corrobora la calidad de la tintura realizada, independientemente de las condiciones en las que se han hecho los experimentos o los lavados.

¹ Las pruebas de solidez al frote han sido realizadas por AMS Lab, S.L.

8.1.3.5 Pruebas de reproducibilidad

La reproducibilidad del proceso de tintura se ha comprobado comparando cuatro muestras procedentes de dos experimentos de tintura llevados a cabo en las mismas condiciones. Estas muestras se sometieron al proceso de análisis de arilaminas en dos laboratorios diferentes (AMSlab, S.L. de Lugo, España y SGS de Hong Kong, China) y los resultados obtenidos se muestran en el siguiente cuadro:

Tabla 4. Estudios de reproducibilidad del proceso de tintura.

Entrada	Fibra	SGS Hong Kong ^c	AMSlab ^c
1	Poliamida ^a	18,8 mg/kg	20,9 mg/kg
2		20,6 mg/kg	27,4 mg/kg
3	Poliéster ^b	3,4 mg/kg	3,3 mg/kg
4		4,7 mg/kg	4,4 mg/kg

^a Condiciones: 80 °C, 2 h, lavado con metanol/agua/ultrasonidos; ^b Condiciones: 80 °C,

20 h, lavado con metanol/agua/ultrasonidos. ^c Cantidad de amina aromática detectada en base al método EN-14362-3:2012.

A la vista de los datos obtenidos, se puede considerar que el proceso sí es reproducible, ya que ambos experimentos proporcionan resultados muy semejantes. Con este primer ensayo de intercalibración entre laboratorios se demuestra además la homogeneidad de las muestras tintadas (poliamida y poliéster) con el colorante prohibido Solvent Red 23.

8.1.3.6 Tintura con los compuestos azoicos sintetizados en el laboratorio

A continuación se emplearon las condiciones de tintura optimizadas para estudiar la tintura de tejidos de poliamida y poliéster con los compuestos azoicos sintetizados en nuestro laboratorio, azocompuestos **10**, **11** y **13**. Los resultados se pueden visualizar en la siguiente tabla:

Tabla 5. Estudios de tintura con los colorantes 11, 12 y 13 sintetizados^a

Entrada	Fibra	Colorante	Masa (g)	Tiempo (h)	Arilamina	Determinación arilamina (mg/kg)
1	PA	10	0.015	1	o-toluidina	3.1
2	PE					1.9
3	PA			2		53.6
4	PE			7.1		
5	PA	11	0.0167	1	p-cloroanilina	1.5
6	PE					1.7
7	PA			2		2.8
8	PE			3.5		
9	PE	13	0.0132	1.5	p-cresidina	202.9
10	PA					22.1

^aCondiciones: 100 °C, 10 mL de propan-2-ol, telas de 2x2 cm².Tubo sellado. Lavado con agua; ^b Cantidad de amina aromática detectada en base al método EN-14362-2:2012.

Con estos datos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- En los ensayos realizados con los azocompuestos **10** y **11** se observó incorporación del colorante al tejido tanto de poliamida como de poliéster (entradas 1-8). Sin embargo, los valores detectados de *o*-toluidina y *p*-cloroanilina fueron muy bajos salvo en el caso de la tintura de poliamida con el azocompuesto **10**, que proporcionó un valor significativo de *o*-toluidina (entrada 3).
- El colorante **13** permitió la tintura tanto de muestras de poliamida como de poliéster con valores detectados de *p*-cresidina altos en el caso de poliamida, y más bajos en el caso de poliéster, como ya se ha visto en otros casos (entradas 9 y 10).
- De acuerdo con estos primeros ensayos, los compuestos sintetizados **10** y **13** podrían ser empleados en las condiciones adecuadas como colorantes para la preparación de muestras de referencia que contuvieran *o*-toluidina y *p*-cresidina respectivamente como arilaminas prohibidas (entradas 3 y 9).

8.1.3.7 Escalado

Una vez establecidas las condiciones optimizadas de tintura, se procedió a hacer la primera prueba de escalado en un reactor de tintura con tejidos de poliamida. Los mejores resultados en los estudios de optimización se obtuvieron empleando etilenglicol como disolvente. Sin embargo, y dado que el 2-propanol es más barato y más sencillo de recuperar para su posterior reciclado, los estudios de escalado se llevaron a cabo empleando 2-propanol como disolvente.

Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor de tintura SIMPLEX-2, siendo la temperatura y el tiempo de tintura 80 °C y 2 horas, respectivamente.

Tabla 6. Estudios de escalado de la tintura de poliamida con Solvent Red 23.^a

Entrada	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Lavado	[4-AAB] (mg/kg) ^b
1	2500	80	2	H ₂ O	125.7
2				H ₂ O/(CH ₃) ₂ CHOH	79.9

^a Condiciones: reactor SIMPLEX-2, 2-propanol (2 L), 300 mg Solvent Red 23. ^b Cantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-3:2012*.

Las entradas 1 y 2 se refieren a un mismo proceso, en el cual se tintó una tela que se cortó en dos trozos de 1250 cm² (ver Anexo 3 para imágenes). Uno de ellos se lavó directamente con agua (entrada 1) y el otro con 2-propanol y agua (entrada 2). Igual que en ocasiones anteriores, al realizar el lavado con un disolvente orgánico, la concentración de arilamina detectada, y por tanto la cantidad de colorante incorporado, disminuye en relación al tejido lavado solamente con agua.

Aunque estos resultados fueron prometedores, el empleo de 2-propanol como disolvente a 80°C resultó en la degradación de una pieza del reactor SIMPLEX-2. Este reactor es un bombo de tintura de acero inoxidable pero que contiene partes de material plástico que no aguantaron las condiciones de tintura con isopropanol. Para continuar con el escalado en condiciones semejantes se necesitaría un reactor de laboratorio de vidrio u otro material resistente a las condiciones descritas, con lo que se decidió cambiar la metodología del proceso de tintura.

8.1.4 Tintura con colorantes dispersos en disolución acuosa en presencia de surfactantes

8.1.4.1 Antecedentes

Los colorantes dispersos se pueden utilizar en procesos de tintura en medio acuoso, siempre y cuando se puedan solubilizar en el medio. Este proceso de solubilización, como se ha visto en la introducción, se puede llevar a cabo utilizando surfactantes.

Estudios recientes descritos en el grupo de Holmberg describen el empleo de surfactantes para la solubilización del colorante disperso Sudan I, siendo los más efectivos los no iónicos como el Penta(etilenglicol)monoundecil éter (C₁₁E₅), cuya estructura aparece representada en la siguiente figura.²⁶

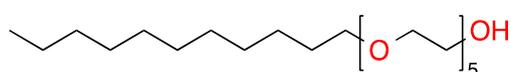


Figura 8. Estructura del surfactante C₁₁E₅

La capacidad de solubilización va a depender de factores como la temperatura, el pH, la fuerza iónica o la estructura del colorante y del surfactante; en este último caso se ha demostrado que la cola del surfactante es de vital importancia, siendo los surfactantes que poseen una cadena de tipo alquilo los que dan mejores resultados en procesos de tintura.

8.1.4.2 Estudios preliminares del proceso de tintura sobre poliamida empleando Brij 56 como surfactante

A la vista de los antecedentes descritos, el surfactante elegido inicialmente para la solubilización de los colorantes dispersos en medio acuoso fue el polietilenglicol hexadecil éter (Brij 56, Figura 1). Esta elección vino motivada por ser un surfactante no iónico, disponible en nuestro laboratorio y de estructura similar al Penta(etilenglicol)monoundecil éter (C₁₁E₅) empleado en estudios previos del grupo de Holmberg.²⁷

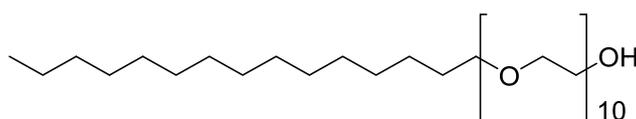


Figura 9. Estructura del surfactante Brij 56

En presencia de este surfactante se llevaron a cabo ensayos preliminares de tintura de poliamida en medio acuoso empleando diversos colorantes dispersos. Se consiguieron

incorporaciones de colorante que dieron lugar a las detecciones de arilaminas que aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 7. Colorantes dispersos utilizados sobre fibras de poliamida^a

Entrada	Colorante	Masa (mg)	Arilamina	Determinación arilamina (mg/kg) ^b
1	Lipid Crimson	36.35	4-AAB	179.7
2	Solvent Red 19	16.1	4-AAB	20.6
4	Solvent Red 24	30.0	<i>o</i> -Toluidina	37.6
5	Solvent Red 26	31.3	<i>o</i> -Toluidina	34.4
6	Solvent Orange 7	32.5	2,4-Xilidina	482.1
7	Solvent Yellow 3	32.33	<i>o</i> -Toluidina	1533.7
8	Sudan Red G	31.5	<i>o</i> -Anisidina	506.8

^aCondiciones del proceso: matraz Erlenmeyer (500 mL) con agitación mecánica, disolución de Brij 56 (200 mL, 5×10^{-3} M), 80 °C, 2 horas, tela: 100 cm² (2 g), lavado con agua. ^bCantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-1:2012* o *EN-14362-3:2012* (para 4-AAB).

A la vista de los resultados, se puede deducir que:

- Las condiciones empleadas permitieron el tintado de las muestras de poliamida en todos los casos ensayados
- Los valores correspondientes a las entradas 1, 6, 7 y 8 serían demasiado altos para la preparación de muestras de referencia adecuadas para llevar a cabo estudios de correlación (>100 mg/Kg). Probablemente se podrían conseguir valores inferiores reduciendo la cantidad de colorante empleado en el proceso
- Las concentraciones de amina aromática más adecuadas para la fabricación de muestras de referencia serían las proporcionadas por las pruebas de tintura realizadas con los colorantes Solvent Red 24 y Solvent Red 26 (entradas 4 y 5), ya que dieron lugar a muestras con una concentración de arilamina detectada de 37.6 y 34.4 mg/kg. Estos valores están más próximos a los límites establecidos para las arilaminas prohibidas en artículos textiles, por lo que son más adecuadas para los estudios de correlación

8.1.4.3 Estudios preliminares del proceso de tintura sobre poliéster empleando Brij 56 como surfactante

De manera similar se han llevado a cabo ensayos preliminares de la tintura de muestras de poliéster con 8 colorantes dispersos diferentes, los datos obtenidos se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 8. Colorantes dispersos utilizados sobre fibras de poliéster^a

Entrada	Colorante	Masa (mg)	Arilamina	Determinación arilamina (mg/kg) ^b
1	Lipid Crimson	36.35	4-AAB	1.5
2	Solvent Red 19	16.1	4-AAB	6.3
3	Solvent Red 24	30.0	<i>o</i> -Toluidina	nd
4	Solvent Red 26	31.3	<i>o</i> -Toluidina	nd
5	Solvent Orange 7	32.5	2,4-Xilidina	34.9
6	Solvent Yellow 3	32.33	<i>o</i> -Toluidina	20.0
7	Sudan Red G	31.5	<i>o</i> -Anisidina	22.9

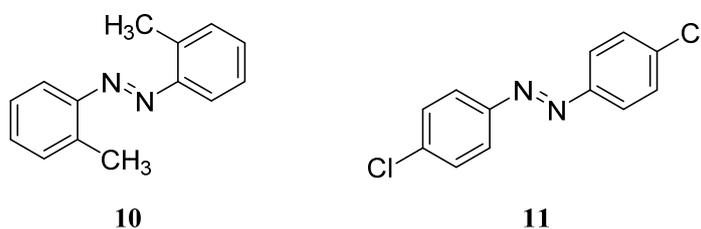
^a Condiciones del proceso: matraz Erlenmeyer (500 mL) con agitación mecánica, disolución de Brij 56 (200 mL, 5×10^{-3} M), 90 °C, 2 horas, tela: 100 cm² (1 g), lavado con agua. ^b Cantidad de amina aromática detectada en base a los métodos *EN-14362-2:2012* y *EN-14362-3:2012* (para 4-AAB).

A la vista de los resultados se puede concluir que:

- Las tinturas llevadas a cabo con los colorantes Lipid Crimson y Solvent Red 19, ambos fuente de 4-AAB, se descartan por la baja incorporación del colorante en estas condiciones, dando lugar a unas detecciones de arilamina muy bajas
- De manera similar, la incorporación de los colorantes Solvent Red 24 y 26 no proporcionó valores detectables de aminas aromáticas
- Los colorantes elegidos para continuar con el estudio serán, por tanto: Solvent Orange 7, Solvent Yellow 3 y Sudan Red G, que se incorporan de manera satisfactoria durante la tintura, dando lugar a detecciones de 2,4-xilidina, *o*-toluidina y *o*-anisidina respectivamente. Los valores detectados estarían además dentro del rango de interés.

8.1.4.4 Estudios de tintura con los compuestos azoicos sintetizados en el laboratorio sobre poliamida o poliéster empleando Brij 56 como surfactante

Cuando se llevaron a cabo los ensayos de tintura con los compuestos diazoicos **10** y **11** empleando condiciones semejantes a las anteriores, con la presencia del surfactante no iónico Brij 56, desafortunadamente no se consiguió la solubilización de los compuestos azoicos sintetizados en nuestro laboratorio. Parece que tanto el pequeño tamaño molecular como la ausencia de grupos polares en ambas moléculas dificulta su solubilidad en medio acuoso, incluso en presencia del surfactante empleado.



Esquema 16

8.1.4.5 Estudios de escalado del proceso de tintura de poliamida y poliéster con colorantes dispersos empleando Brij 56 como surfactante

Una vez obtenidos los resultados preliminares descritos, a continuación se estudió el escalado de la reacción en algunos de los ejemplos que habían dado lugar a los mejores resultados (Tabla 9). Así, empleando poliamida como tejido, el escalado se realizó con Solvent Red 23, que proporcionaba unos valores intermedios de 4-AAB detectado. El escalado de las tinturas de poliéster se realizó con Solvent Orange 7, Solvent Yellow 3 y Sudan Red G, que proporcionaban unos valores aceptables para las muestras de referencia de 2,4-xilidina, *o*-toluidina y *o*-anisidina. También con poliéster se empleó Solvent Red 23, en vistas a los buenos resultados que proporcionaba en los ensayos de tintura en disolvente orgánico.

Tabla 9. Escalado de procesos de tintura de poliamida y poliéster con colorantes dispersos^a

Entrada	Fibra	Colorante	Masa (mg)	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Arilamina	arilamina (mg/kg) ^c
1 ^a	PA	Solvent Red 23	307.5	2500	80	1	4-AAB	75.9
2 ^a				2500		1		81.1
3 ^a				2500		0.5		30.1
4 ^b	PE	Solvent Orange 7	545	15376	90	4	2,4-Xilidina	231.1
5 ^b	PE	Solvent Yellow 3	203.62	28800	90	1.5	<i>o</i> -toluidina	128.6
6 ^b	PE	Sudan Red G	522.0	15736	85	4	<i>o</i> -anisidina	172
7 ^b						2		77
8 ^a	PE	Solvent Red 23	302	5000	49	2	4-AAB	86.7
9 ^a				5000	72	1.5		106.5
10 ^a				5000	80	1		55
11 ^a				5000	>49	2		42.4
12 ^a				301.44	5000	>72		1.5
13 ^a		5000	>80	1	34.5			

^a Condiciones del proceso: reactor SIMPLEX-2, disolución de Brij 56 (2 L), lavado con agua.

^b Condiciones del proceso: reactor SIMPLEX-2, disolución de Brij 56 (3 L), lavado con agua

^c Cantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-2:2012* o *EN-14362-3:2012* (para 4-AAB).

Se observa que en todos los casos se obtuvo la incorporación del colorante en las condiciones empleadas (entradas 1-13). Variando los tiempos de tintura se consiguió variar la cantidad de colorante incorporado y, como consecuencia, los valores de arilaminas detectados en las muestras tintadas. Esto nos permitió la generación de varias muestras de correlación con una misma arilamina a detectar, pero con distintos niveles de concentración (entradas 1-3, 6-7). Aunque los valores detectados en algunos casos son superiores a los que se pretendían, estas muestras serán utilizadas para el estudio de su homogeneidad, enviándolas para su análisis a distintos laboratorios internacionales.

8.2 Tintura de poliamida con colorantes ácidos

Además de lo visto hasta el momento, y con el fin de ampliar el abanico de posibilidades de estudios de intercomparación de laboratorios para el análisis de arilaminas en muestras textiles, en este trabajo también se ha estudiado la preparación de muestras de referencia

por tintura de telas de poliamida con colorantes ácidos. Como ya se indica en la introducción, este tipo de colorantes aniónicos tiene afinidad por aquellas fibras que presentan centros catiónicos en las condiciones de tintura, que es el caso de la poliamida. El tintado de poliamida con colorantes ácidos podría llevarse a cabo de manera sencilla mediante tintura por agotamiento en medio acuoso, solubilización del colorante ácido en agua e introducción de la muestra de tejido durante un tiempo determinado.¹

8.2.1 Selección de colorantes ácidos comerciales

Después de un breve estudio de los colorantes ácidos disponibles comercialmente, se han seleccionado los siguientes para llevar a cabo los estudios de tintura de muestras de poliamida (Figura 10). En todos los casos se trata de compuestos azoicos que incorporan en su estructura arilaminas prohibidas.

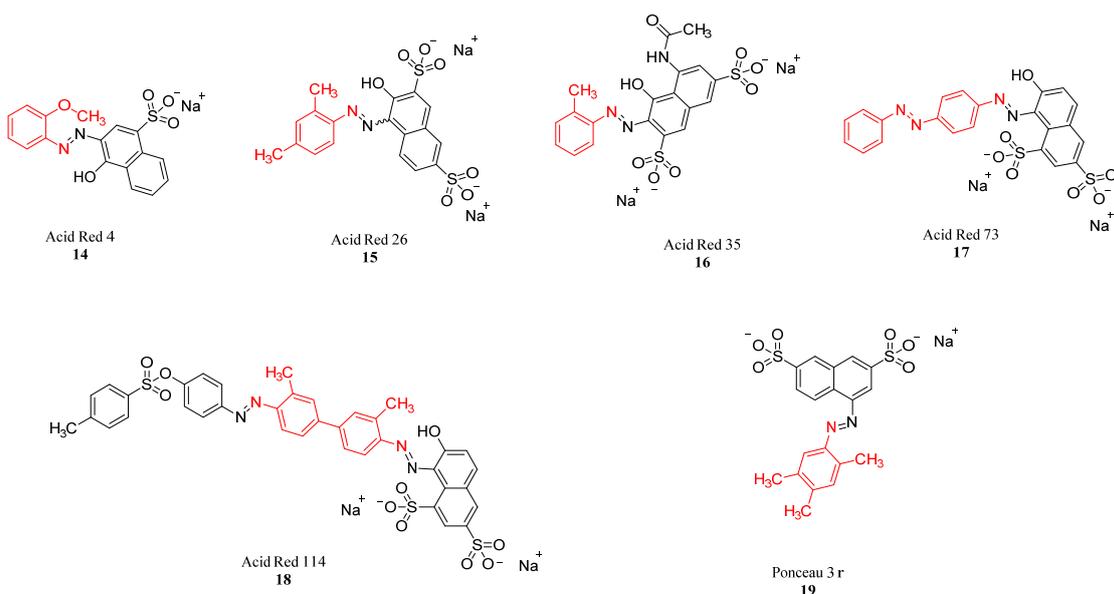


Figura 10. Colorantes ácidos comerciales seleccionados

8.2.2 Estudio preliminar del proceso de tintura de muestras de poliamida con colorantes ácidos

Una vez seleccionados los colorantes, se realizaron las pruebas de tintura en muestras de poliamida. Cada colorante proporcionaría una amina aromática prohibida diferente, cubriéndose así una amplia parte de las que están recogidas en la legislación correspondiente.

Las tinturas se llevaron a cabo mediante tintura por agotamiento en las condiciones de tiempo y temperatura que figuran en la tabla 10, con la finalidad de encontrar los colorantes que proporcionen unos mejores resultados de incorporación de colorante. De nuevo esta incorporación se medirá según la cantidad de arilamina detectada en las muestras tintadas.

Tabla 10. Colorantes ácidos utilizados sobre muestras de poliamida^a

Entrada	Colorante	Masa (mg)	Disolvente (mL)	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Arilamina	Arilamina mg/kg ^b
1	Acid Red 4	31.7	H ₂ O (200)	100	90	2	o-Anisidina	862.8
2	Ponceau 3r	30.9	H ₂ O (200)	100	90	2	2,4,5-TMA	137.8
3	Acid Red 35	30.6	H ₂ O (200)	100	90	2	o-Toluidina	-
4	Acid Red 26	30.0	H ₂ O (200)	100	80	2	2,4-Xilidina	100.3
5	Acid Red 73	21.0	H ₂ O (10)	4	110	0.5	4-AAB	11.0
6	Acid Red 114	16.0	H ₂ O (10)	4	110	0.5	DMB	8.8

^a Condiciones del proceso: tubo sellado (20 mL) con agitación magnética o matraz Erlenmeyer (500 mL) con agitación mecánica, lavado posterior con agua. ^b Cantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-1:2012* y *EN-14362-3:2012* (para 4-AAB).

A la vista de los datos, se puede visualizar que:

- Se consiguieron tinter las muestras de poliamida en casi todos los casos, dando lugar a muestras finales que proporcionaron valores de arilaminas detectadas variables (entradas 1, 2, 4-7).
- Los colorantes Acid Red 4 y Ponceau 3r (entradas 1 y 2) proporcionan valores muy altos de *o*-anisidina y 2,4,5-trimetilanilina, respectivamente, incluso en condiciones de tintado suaves como son 90 °C y 2 horas.
- El colorante Acid Red 35 (entrada 3) no proporciona valores detectables de *o*-Toluidina al ser sometido a análisis; este hecho se podría deber a la dificultad de rotura del grupo azo en el proceso de reducción, debido al impedimento estérico (ver estructura en **Figura 10**).
- Una vez realizado este estudio preliminar, los colorantes elegidos para el escalado de la tintura de fibras de poliamida fueron: Acid Red 26, Acid Red 73 y Acid Red 114 (entradas 4, 5 y 6). En estos casos los valores detectados

de aminas aromáticas prohibidas son menores de 100 mg/kg, rango que resultaría interesante en el presente proyecto.

8.2.3 Pruebas de solidez al frote

A continuación, se ha estudiado la calidad de la tintura obtenida con los colorantes ácidos en poliamida. Las pruebas de solidez al frote se han llevado a cabo con cuatro muestras aleatorias tintadas con colorantes ácidos y se ha determinado su solidez al frote seco y húmedo. Los resultados obtenidos son excelentes en todos los casos, alcanzando el valor máximo de 5, como se puede ver en la Tabla 11.

Tabla 11. Pruebas de solidez al frote realizadas sobre fibras de poliamida tintadas con colorantes ácidos

Entrada	Colorante	Solidez (frote seco)	Solidez (frote húmedo)
1	Acid Red 4	5	5
2	Acid Red 35	5	5
3	Ponceau 3r	5	5

8.2.4 Escalado del proceso de tintura con colorantes ácidos comerciales

Una vez elegidos los colorantes ácidos adecuados (Acid Red 26, Acid Red 73 y Acid Red 114), se llevó a cabo el escalado del proceso de tintura en el reactor de tintura SIMPLEX-II, con el fin de obtener muestras de referencia que contengan las aminas aromáticas (2,4-Xilidina, 4-AAB y 3,3'-DMB, respectivamente). Todos los colorantes utilizados son de color rojo intenso.

La detección de arilaminas derivadas de estos procesos puede llevarse a cabo por dos métodos, sintético y natural; esto se puede explicar en base a se trata de un tejido sintético pero los colorantes empleados son solubles en agua.

Los experimentos de escalado se describen en la siguiente tabla, describiéndose los valores relativos a cantidad de colorante, área de la tela, temperatura, tiempo y detección de la amina aromática correspondiente en cada caso:

Tabla 12. Escalado del proceso de tintura con colorantes ácidos sobre muestras de poliamida

Entrada	Colorante	Masa (mg)	Área tela (cm ²)	T (°C)	t (h)	Arilamina	Determinación arilamina (mg/kg)
1	Acid Red 26	302.4	2400	45	1	2,4-Xilidina	48.3
2				62	1		63.9
3				65	0.5		66
4	Acid Red 73	301.1	1800	75	2	4-AAB	52.05
5				78	1.5		52.15
6				80	0.5		45.4
7	Acid Red 114	304.12	1800	75	2	3,3'-DMB	147.6
8				78	1.5		56.4
9				80	0.5		6.2

^a Condiciones del proceso: reactor SIMPLEX-2. Disolución de Brij 56 (2 L). Lavado posterior con agua

^b Cantidad de amina aromática detectada en base al método *EN-14362-1:2012* y *EN-14362-3:2012* (para 4-AAB).

Se observa que la variación de la temperatura y el tiempo de tintura permitieron la preparación de una amplia gama de muestras tintadas con distintos niveles de arilaminas prohibidas.

8.3 Estudio general de homogeneidad de las muestras preparadas

8.3.1 Procedimiento del estudio

Hasta ahora se ha llevado a cabo con éxito el escalado de los procesos de tintura tanto con colorantes dispersos en poliamida y poliéster, como con colorantes ácidos en poliamida. Dado que la tintura se ha llevado a cabo empleando tamaños de tela mucho mayores, decidimos hacer un primer estudio preliminar de la homogeneidad de las muestras obtenidas analizando varios trozos de cada una de las telas teñidas. Este primer estudio lo ha llevado a cabo AMSLab S.L. (Lugo). Con las muestras cuya tintura había sido homogénea según estos primeros análisis llevados a cabo en este laboratorio analítico, se decidió realizar un estudio más completo de homogeneidad de las muestras con el fin de seleccionar definitivamente las más aptas para ser empleadas como muestras de correlación para futuros estudios de intercomparación de laboratorios.

El segundo estudio de la homogeneidad consistió en el envío de muestras de los tejidos tintados (10x10 cm²) a una serie de laboratorios de referencia distribuidos por Europa y

Asia, que habitualmente llevan a cabo análisis de prendas textiles para la detección de arilaminas prohibidas. En la siguiente tabla se resume el proceso, indicándose datos de las telas tintadas seleccionadas y la amina aromática que contienen, su valor de referencia y finalmente el número de laboratorios a los que han sido enviadas.

Tabla 13. Resumen de las muestras enviadas a los distintos laboratorios internacionales

Entrada	Fibra	Colorante	Arilamina	mg/kg	Número laboratorios*
1	Poliamida	Sudan III	4-AAB	30	10
2				75	10
3				80	10
4				49	8
5		Acid Red 26	2,4-Xilidina	60	8
6		65	8		
7		44-47	7		
8		Acid Red 73	4-AAB	51-53	7
9		48-55	7		
10		6.2	7		
11		Acid Red 114	3,3'-DMB	53-59	7
12		138-157	7		
13	Poliéster	Sudan III	4-AAB	32-38	10
14				40-45	10
15				47-55	10
16		85-90	10		
17		95-115	10		
19		Sudan Red G	o-Anisidina	76.4-77.7	10
				164-180	10

*LAB-1 (España); Lab-2 (España); LAB-3 (Turquía); LAB-4 (Hong-Kong); LAB-5 (India); LAB-6 (Bangladesh); LAB-7 (Turquía); LAB-8 (China); LAB-9 (China); LAB-10 (China)

8.3.2 Análisis de resultados del estudio de intercomparación de laboratorios

Los resultados concretos obtenidos en el estudio anterior aparecen reflejados en el anexo 6, aunque en la siguiente figura se representan de manera esquemática (Figura 11). Estos resultados, la homogeneidad correspondiente y la posible utilización de las muestras en procesos de intercomparación de laboratorios se comentarán individualmente en los siguientes puntos de este apartado.

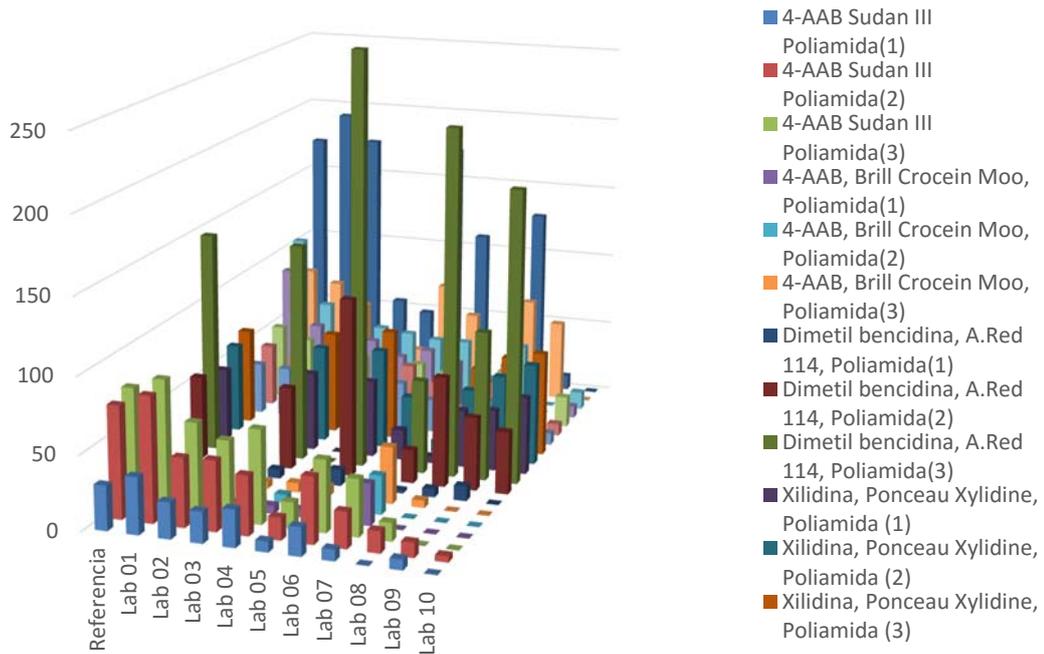


Figura 11. Estudio de homogeneidad

8.3.2.1 Muestras sobre tejido de Poliamida

8.3.2.1.1 Determinación de 4-AAB en tejido tintado con Solvent Red 23

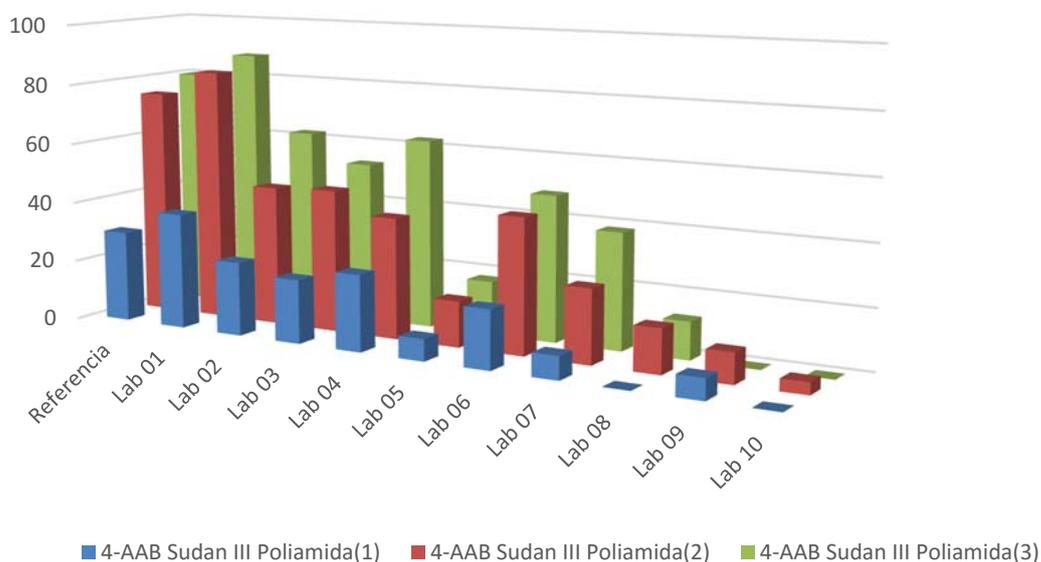


Figura 12. Estudio de homogeneidad, detecciones de 4-AAB en muestras de poliamida tintadas con Sudan III

Los resultados de los análisis muestran una gran variabilidad (**Figura 12**), siendo la tendencia general la de subestimación de la concentración de 4-AAB, con la excepción del Lab-01 cuyos resultados son semejantes a los de referencia. A la vista de estos datos las muestras preparadas por tintura de poliamida con Solvent Red 23 no pueden ser consideradas homogéneas y por tanto no serían aptas para su utilización como muestras de correlación.

8.3.2.1.2 Determinación de 4-AAB en tejido tintura con Brilliant Crocein Moo

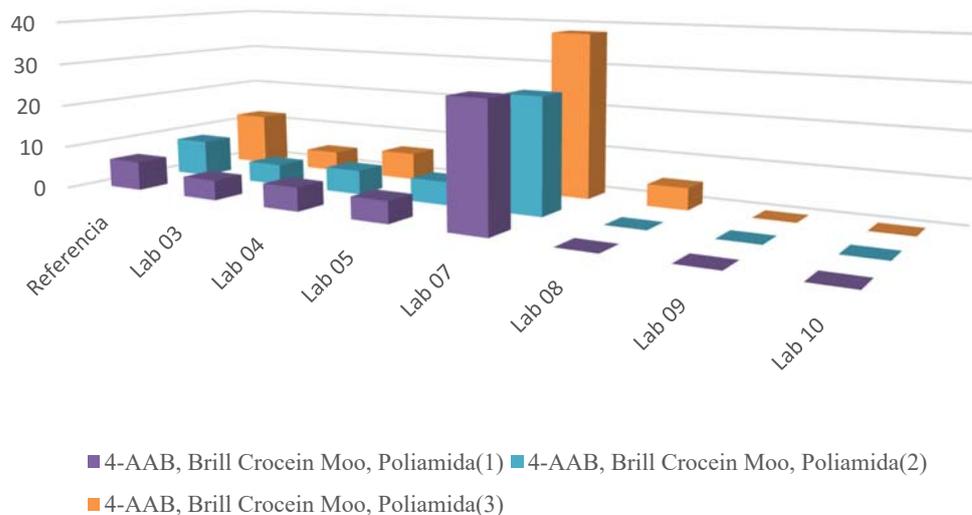


Figura 13. Estudio de homogeneidad, detecciones de 4-AAB en muestras de poliamida tintadas con Brilliant Crocein Moo

A partir de los resultados de las tablas 11 y 12, se evidencia que los laboratorios 08, 09 y 10 tienen problemas para la determinación de 4-aminobenceno, con valores reportados muy bajos o sin ser capaces de detectarlo. Es llamativo también el hecho de que el laboratorio 7 reporta valores muy superiores a los de referencia.

Las muestras de poliamida tintadas con Brilliant Crocein Moo parecen ser homogéneas según los laboratorios 3, 4 y 5, por lo que la metodología podría ser válida para la preparación de muestras de referencia de poliamida y la detección de 4-AAB en las mismas.

8.3.2.1.3 Determinación de 3,3'-dimetilbencidina en tejido tintado con Acid Red 114

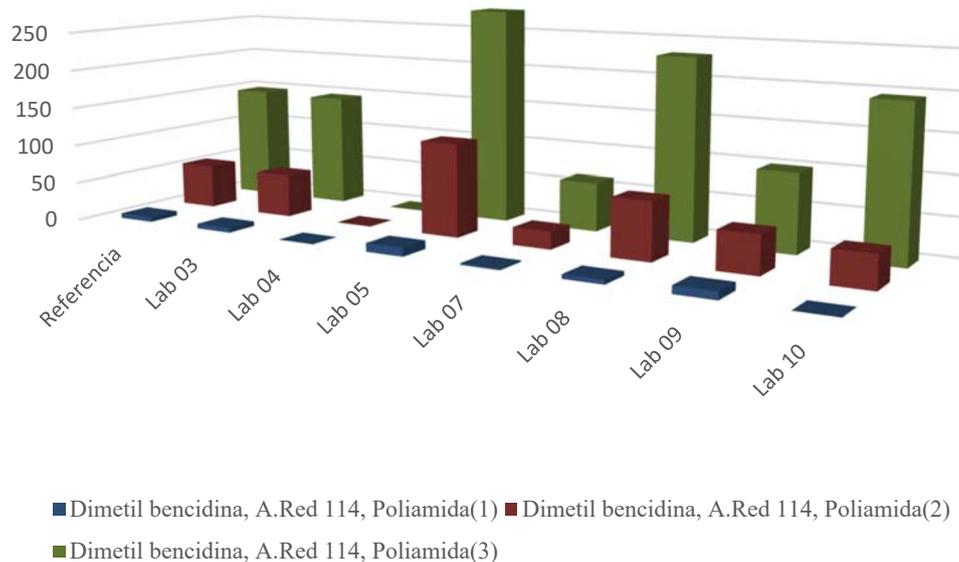


Figura 14. Estudio de homogeneidad, detecciones de dimetil bencidina en muestras de poliamida tintadas con Acid Red 114

De los resultados se puede concluir que las muestras no serían válidas para su empleo como muestras de referencia dada la variabilidad observada en los resultados. Esta variabilidad en los resultados de análisis se ve además claramente incrementada al aumentar la concentración de arilamina presente en las muestras.

8.3.2.1.4 Determinación de xilidina en tejido tintado con Ponceau Xylidine

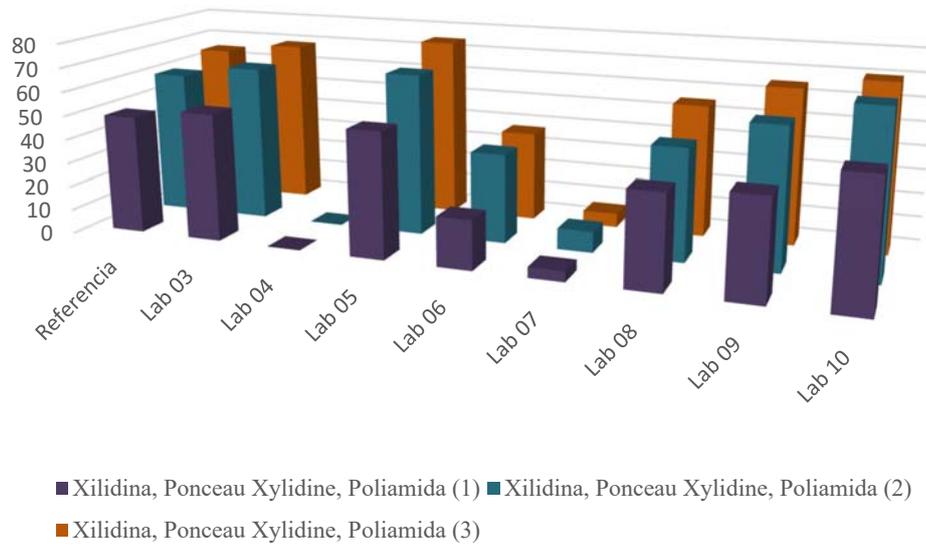


Figura 15. Estudio de homogeneidad, detecciones de xilidina en muestras de poliamida tintadas con Ponceau Xilidina

La mayor parte de los laboratorios obtienen resultados similares a los de referencia, a excepción del laboratorio 04 que no detecta xilidina en ninguna de las tres muestras y el laboratorio 07 que obtiene resultados significativamente más bajos que los de referencia. Las muestras pueden considerarse homogéneas y serían válidas para su utilización en estudios de intercalibración de laboratorios.

8.3.2.2 Muestras sobre tejido de poliéster

8.3.2.2.1 Determinación de 4-AAB en tejido tintado con Solvent Red 23

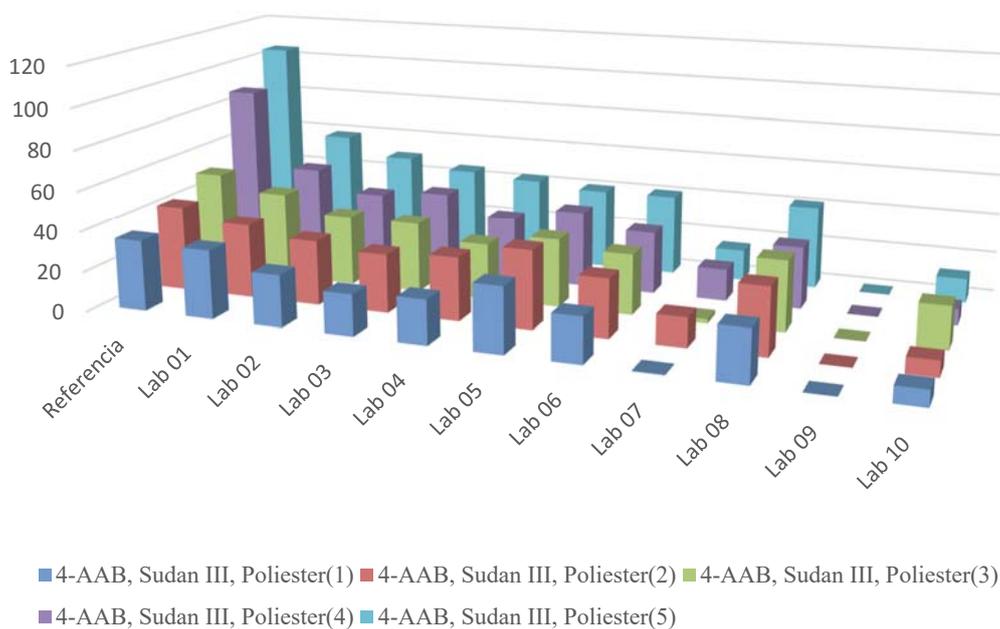


Figura 16. Estudio de homogeneidad, detecciones de 4-AAB en muestras de poliéster tintadas con Sudan III

Se refleja que los laboratorios 7, 9 y 10 tienen problemas para llevar a cabo la detección de 4-AAB en muestras de poliéster. Sin embargo, los resultados obtenidos por el resto confirmarían la homogeneidad de las muestras de poliéster tintadas con Sudán III en todos los niveles enviados. Se aprecia además que para aquellas que presentan una concentración próxima a 100 mg/kg, todos los laboratorios obtienen resultados aproximadamente un 50 % inferiores a los valores de referencia.

8.3.2.2.2 Determinación de o-Anisidina en tejido tintado con Sudan Red G

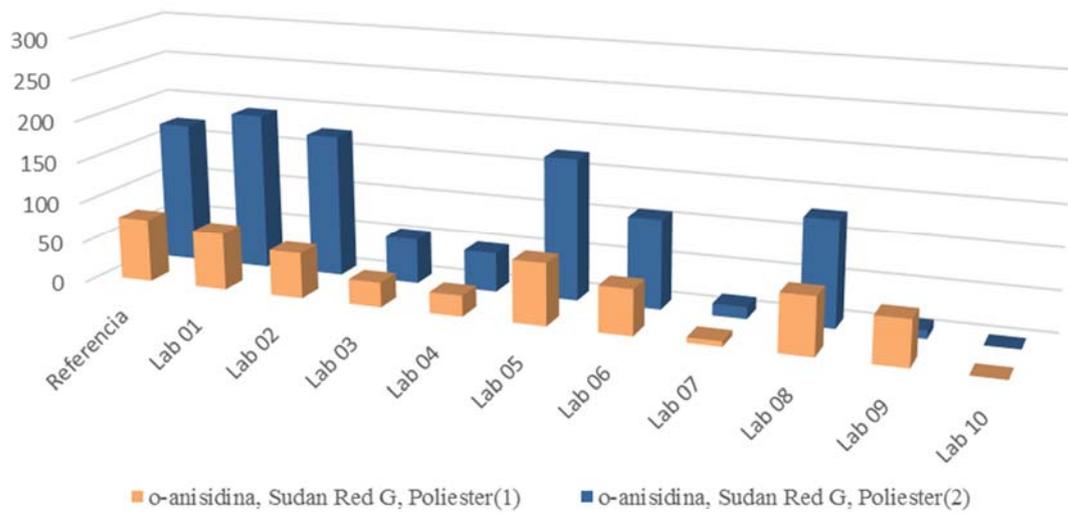


Figura 17. Estudio de homogeneidad, detecciones de o-Anisidina en muestras de poliester tintadas con Sudan Red G

En este caso los resultados reflejan una completa variabilidad de las concentraciones de arilamina medidas, por lo que las muestras no pueden considerarse adecuadas para estudios de correlación. Se observa, de nuevo, una mayor variabilidad al aumentar la concentración de arilamina en las muestras.

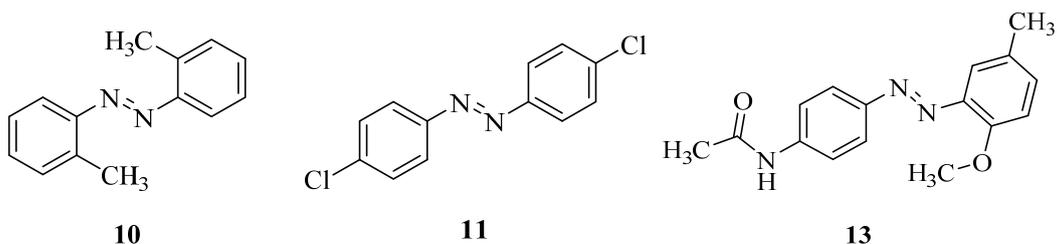
8.3.2.3 Resultado general

Al analizar de manera más general los resultados del estudio podemos establecer además que:

- Los mejores resultados se han obtenido en los casos en los que la concentración de arilamina se encuentra en valores próximos a 40 ppm y los peores resultados cuando la concentración se sitúa por encima de 100 ppm. Esto podría indicar que los laboratorios tienen mayores dificultades para llevar a cabo análisis precisos cuando la concentración de arilamina es alta.
- Se han observado problemas de algunos laboratorios para detectar 4-AAB en muestras de poliamida o poliéster y, por tanto, para emplear correctamente el método EN-14362-3:2012.
- Los resultados obtenidos por el Lab-07, son sensiblemente diferentes a los obtenidos por el resto de laboratorios que han llevado a cabo los estudios. Son necesarios experimentos adicionales o una auditoría del laboratorio para explicar este hecho.
- Finalmente, las muestras que se podrían considerar homogéneas y por tanto que su procedimiento de tintura y escalado resultarían adecuados para la preparación de muestras de referencia, serían:
 - Tintura de poliamida con Brilliant Crocein MOO
 - Tintura de poliamida con Ponceau Xylidine
 - Tintura de poliéster con Sudan III

9 CONCLUSIONES

- Se han conseguido sintetizar los compuestos azoicos **10**, **11** y **13** mediante acoplamiento reductivo de nitrocompuestos (**10** y **11**) o derivatización de un colorante comercial (**13**). En todos los casos se ha comprobado que son capaces de funcionar como colorantes mediante su empleo en ensayos de tintura.



- Se ha conseguido tintar muestras de poliamida y poliéster, con Solvent Red 23 empleando 2-propanol o etilenglicol como disolventes.
- Se ha conseguido tintar muestras de poliamida y poliéster, con colorantes dispersos en medio acuoso con presencia del surfactante no iónico Brij 56. Además, se ha llevado a cabo el escalado del proceso en un reactor de tintura SIMPLEX 2.
- Se ha conseguido tintar muestras de poliamida, con colorantes ácidos en medio acuoso. Además, se ha llevado a cabo el escalado del proceso en un reactor de tintura SIMPLEX 2.
- Se ha comprobado la calidad de la tintura y la reproducibilidad del proceso mediante ensayos de solidez de color al frote y homogeneidad, respectivamente.
- Se ha realizado un estudio de homogeneidad interlaboratorios a nivel internacional con las mejores muestras obtenidas después del escalado. Las muestras que se podrían considerar homogéneas y por tanto el procedimiento de tintura y escalado resultarían adecuados para la preparación de muestras de referencia, serían:
 - Tintura de poliamida con Brilliant Crocein MOO en distintos niveles
 - Tintura de poliamida con Ponceau Xylidine en distintos niveles
 - Tintura de poliéster con Sudan III en distintos niveles

10 REFERENCIAS

- ¹ Gilabert, E. *Química textil*. Tomo II. Universidad Politécnica de Valencia, 1994.
- ² Hunger, K. Ed. *Industrial dyes. Chemistry, Properties, Applications.* ; Ed. Wiley-VCH: Zürich, Switzerland, 2003.
- ³ Zollinger, H. *Color Chemistry*; Ed. Wiley-VCH: Zürich, Switzerland, 2003.
- ⁴ Dhouib, S. *Text. Res. J.* **2006**, 76, 271-280.
- ⁵ Lockuan, F. *La industria textil y su control de calidad*, 2012.
- ⁶ Koh, J. *Dyeing with Disperse Dyes*, Textile Dyeing. Prof. Peter Hauser (Ed.), InTech, **2011**, p 195-220.
- ⁷ Tehrani-Bagha, A. R.; Singh, R. G.; Holmberg, K. *Colloids Surf. A*, **2013**, 417, 133-139.
- ⁸ Tehrani-Bagha A. Holmberg K. *Materials* **2013**,6, 580-60.
- ⁹ García-Lavandeira, J.; Salgado-Petinal C.; Blanco, E; Cela, R. *Anal. Bional. Chem.* **2010**, 397, 751-763.
- ¹⁰ Vollhardt, K.; Schore, N. *Química Orgánica*; Ed. Omega, 2ª Ed, 1995; p 901.
- ¹¹ Calum, J.; Grieser, F.; Healy, T. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1989**, 85, 561-578.
- ¹² Satyakam, P.; Ashwani, K.; Garb, S.; Gandhi, R.; Gupta K. *Int. J. Pharm.* **2007**, 342, 184–193.
- ¹³ Ikeda, T.; Tsutsumi, O, *Science*, **1995**, 268, 1873-1875.
- ¹⁴ Baer, E.; Tosoni, A. L. J. *Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2857–2858.
- ¹⁵ Merino, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3835–3853.
- ¹⁶ Grirrane, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Science* **2008**, 322, 1661-1664.
- ¹⁷ Chun, Z. C.; Jiao, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6174 –6177.
- ¹⁸ a) Nutting, W. H.; Jewell, R. A.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 505-508; b) Krageloh, K.; Anderson, G. H.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6015-6021; c) Liu, Z.; Jiang, M. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4249-4254.
- ¹⁹ Priewisch, B.; Rück-Braun, K. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2350-2352.
- ²⁰ Rui, Z.; Chunyan, T.; Yonghua, X.; Chunmei, G.; Hongxia, L.; Yuyang, J. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 3805-3809.
- ²¹ UNE-EN 14362-1:2012: Textiles. Métodos para la determinación de ciertas aminas aromáticas derivadas de colorantes azoicos
- ²² Norma UNE-EN ISO 105-A03: Ensayos de solidez del color
- ²³ B.S.Furniss et al. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. Ed Longman Scientific & Technical. Fifth Ed. 1989; p.957.
- ²⁴ Gund, S. H.; Shelkar, R. S.; Nagarcar, J. M. *RSC Advances* **2014**, 4, 42947-42951
- ²⁵ a) Tang, Y.; Wei, Z.; Zhong, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1112-1120
b) Narayan, D.; Narayan, A.; Das, P. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 2181-2186
- ²⁶ Reza, A.; Holmberg, K. *Materials* **2013**, 6, 580-608
- ²⁷ Tehrani-Bagha, A. R. , Singh, R. G.; Holmberg, K. *Colloids Surf. A*, **2013**, 417, 133–139

11 ANEXOS

11.1 ANEXO 1 - Parte experimental: síntesis

11.1.1 Procedimiento general

Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de argón seco y desoxigenado, salvo que se indique lo contrario. El material de vidrio utilizado en las reacciones que exigieron condiciones anhidras se secó por calentamiento a 120 °C durante 14 horas, flameado y posterior enfriamiento en corriente de argón seco.

Las adiciones de disoluciones y disolventes se llevaron a cabo vía jeringa.

El secado de las disoluciones obtenidas tras la elaboración de cada reacción se llevó a cabo con Na₂SO₄ anhidro.

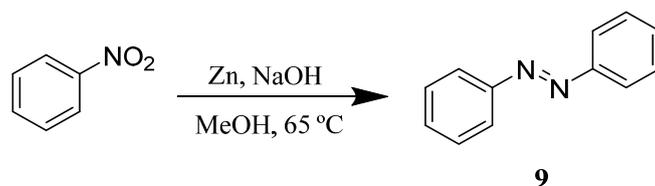
Para la cromatografía en capa fina analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice GF-254 Merck. Para la cromatografía en columna se utilizó gel de sílice de grano 230-400 mesh.

Los espectros de RMN se registraron en espectrómetros Bruker DPX-250 (250.13 MHz para ¹H y 62.89 MHz para ¹³C), VARIAN Mercury-300 (300.13 MHz para ¹H y 75.47 MHz para ¹³C) y VARIAN Inova 400 (400 MHz para ¹H), AMX-500 (500.13 MHz para ¹H y 175.76 MHz para ¹³C). Los desplazamientos químicos están expresados en unidades δ (ppm) y las constantes de acoplamiento en Hz. El procesado de los espectros de RMN se llevó a cabo utilizando el programa MNova de la empresa Mestrelab Research, S. L.

Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro VARIAN FT-IR 670.

Los espectros de masas de alta resolución se realizaron en un espectrómetro Bruker Microtof con ionización por electro-espray.

11.1.2 Preparación de (E)-1,2-difenildiaceno 9



En un matraz de 100 mL, provisto de una barra agitadora, se añadieron NaOH (6.5 g, 162 mmol), 15 mL de agua, nitrobenzeno (4.15 mL, 40 mmol) y zinc (5.9 g, 90 mmol) en polvo

(activado). La suspensión resultante se calentó a 80 °C durante 12 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se filtró, lavando con metanol. El filtrado se neutralizó adicionando lentamente (gota a gota) HCl concentrado y se volvió a filtrar. El nuevo filtrado obtenido se concentró en el rotavapor y el residuo obtenido se lavó con HCl (2%) a 70 °C agitando durante 5 minutos en el mismo balón. A continuación, la mezcla se continuó agitando en un baño de hielo para precipitar el azobenceno. Este precipitado se lavó con agua y se recristalizó en una mezcla agua-etanol, obteniéndose **9** (0.85 g, 16.4 %) como un sólido naranja.

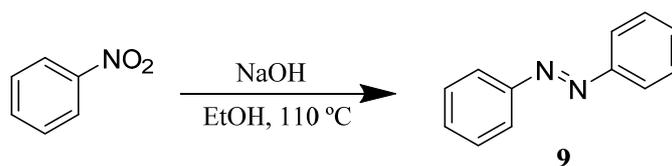
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.08-8.04 (m, 4H), 7.50-7.63 (m, 6H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (126 MHz, CDCl_3) δ : 152.8, 131.1, 129.2, 123.0.

IR (KBr): 1452 cm^{-1}

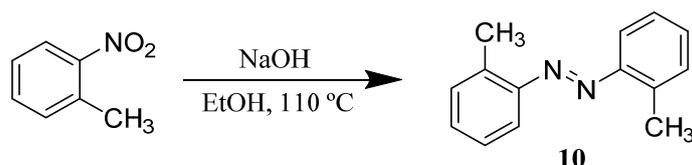
UV: λ_{max} 320 nm.

HRMS calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2$ [M+1]: 183.0917, experimental: 183.0919.



En un tubo sellado dotado con una barra agitadora se añadió NaOH (1.89 g, 50 mmol) y 9 ml de etanol bidestilado 96%. La mezcla resultante se calentó a 100 °C durante 50 minutos. Al cabo de este tiempo se añadió nitrobenzeno (0.5 mL, 4.9 mmol) y la disolución resultante se calentó a 110 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se concentró, se le adicionó agua y se extrajo con diclorometano (3 x 25 mL). La fase orgánica se lavó con salmuera (50 mL), se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró. El residuo obtenido se purificó mediante columna cromatográfica AcOEt: Hex 1:4, resultando **9** (0.53 g, 87.8%) como un sólido naranja.

11.1.3 Preparación de (E)-1,2-di-o-tolildiaceno 10



En un tubo sellado dotado con una barra agitadora se añadió NaOH (1.89 g, 50 mmol) y 9 ml de etanol bidestilado 96%. La mezcla resultante se calentó a 100 °C durante 50 minutos, al cabo de este tiempo se añadió 1-metil-2-nitrobenzoceno (0.6 mL, 5 mmol) y la disolución resultante se calentó a 110 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se concentró, se le adicionó agua y se extrajo con diclorometano (3 x 25 mL). La fase orgánica se lavó con salmuera (1 x 50 mL), se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró. El residuo obtenido se purificó mediante columna cromatográfica (AcOEt : Hex 1:4→1:1), obteniéndose **10** (0.27 g, 38.8 %) como un sólido rojo.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: 7.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.32-7.37 (m, 6H), 7.23-7.29 (m, 2H), 2.73 (s, 6H).

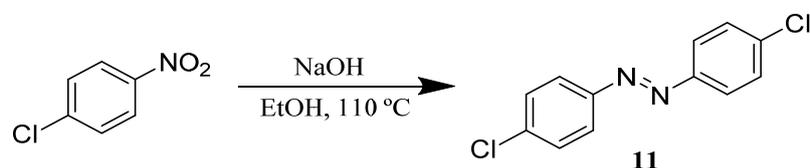
¹³C-RMN (126 MHz, CDCl₃) δ: 150.9, 138.0, 131.4, 130.6, 126.4, 115.7, 17.43.

IR (KBr): 1456 cm⁻¹

UV: 330 nm

HRMS calculado para C₁₄H₁₅N₂ [M+1]: 211.1230, experimental: 211.1224.

11.1.4 Preparación de (E)-1,2-bis (4-clorofenil) diaceno 11



En un tubo sellado dotado con una barra agitadora se añadió de NaOH (1.98 g, 50 mmol) y 9 ml de etanol bidestilado 96%. La mezcla resultante se calentó a 100 °C durante 50 minutos, al cabo de este tiempo se añadió 1-cloro-4-nitrobenzoceno (0.5 g, 3 mmol) y la disolución resultante se calentó a 110 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se concentró, se le adicionó agua y se extrajo con diclorometano (3 x 50 mL). La fase orgánica se lavó con

salmuera (1 x 50 mL), se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró. El residuo obtenido se purificó mediante columna cromatográfica (AcOEt: Hex 1:4 → 1:2), obteniéndose **11** (0.179 g, 41.3 %) como un sólido naranja.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 7.50 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H).

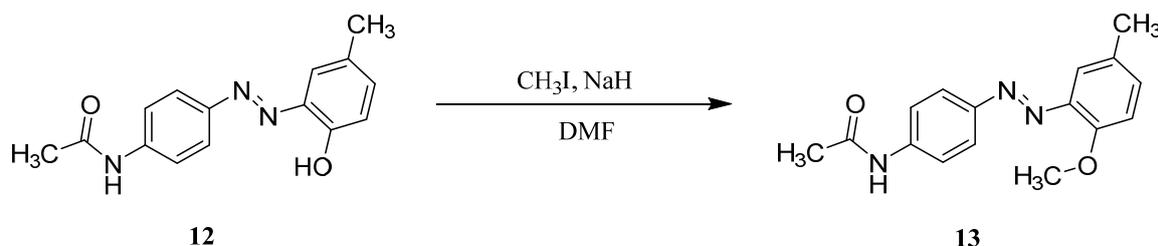
^{13}C -RMN (126 MHz, CDCl_3) δ : 150.7, 137.2, 129.7, 123.6.

IR (KBr): 1478 cm^{-1}

UV: λ_{max} 333 nm

HRMS calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$ $[\text{M}+1]$: 251.0137, experimental: 251.0128.

11.1.5 Preparación de (*E*)-*N*-(4-((2-metoxi-5-metilfenil)diacenil)fenil)acetamida **13**



En un tubo sellado de 20 mL provisto de una barra agitadora se preparó una suspensión de NaH (52 mg, 0.2 mmol) en 3-pentanona. A continuación se adicionó el compuesto **12** (70 mg, 0.25 mmol) e yoduro de metilo (0.080 mL, 1.4 mmol). Se calentó la mezcla resultante a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se extrae con diclorometano (3 x 20 ml). La fase orgánica se seca con sulfato anhidro, se filtra y concentra. El residuo se purifica por columna cromatográfica (AcOEt:Hex 1:1) y se seca en un horno de bolas (5h, $60\text{ }^\circ\text{C}$), resultando **13** como un sólido de color naranja (27.9 mg, 39 %).

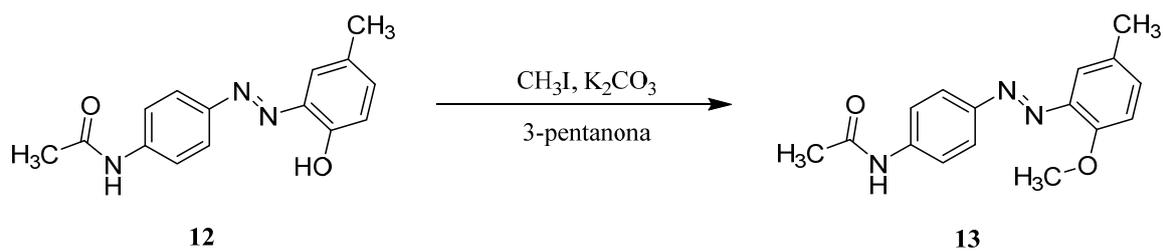
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 9.09$ Hz, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.26 (m, 1H), 6.99 (d, $J = 7.09$ Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.20 (s, 3H).

^{13}C -RMN (126 MHz, CDCl_3) δ : 169.2, 154.9, 149.9, 142.2, 140.5, 132.6, 129.9, 123.8, 119.7, 116.9, 112.8, 56.4, 24.6, 20.2.

IR (KBr): 1666, 1453

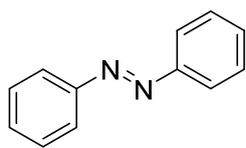
UV: λ_{max} 359 nm

HRMS calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 306.1213, experimental: 306.1218.

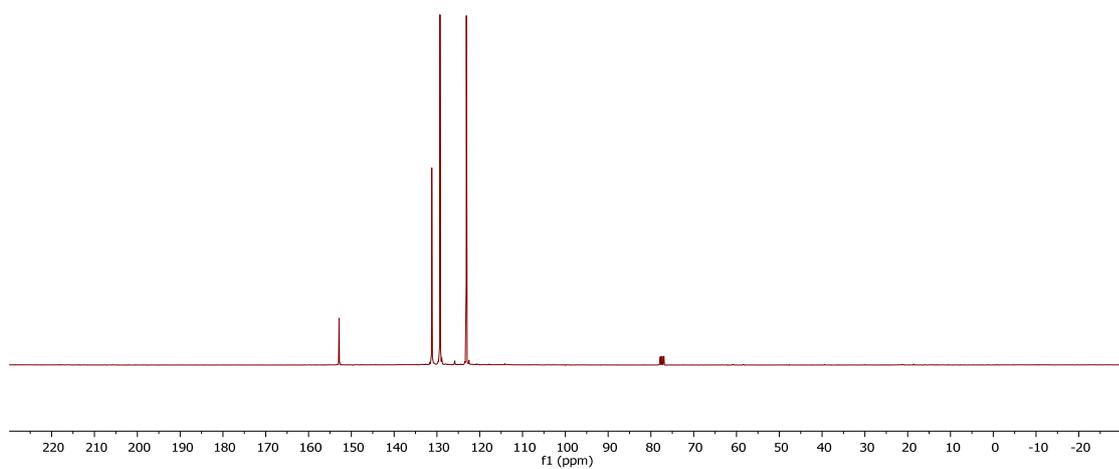
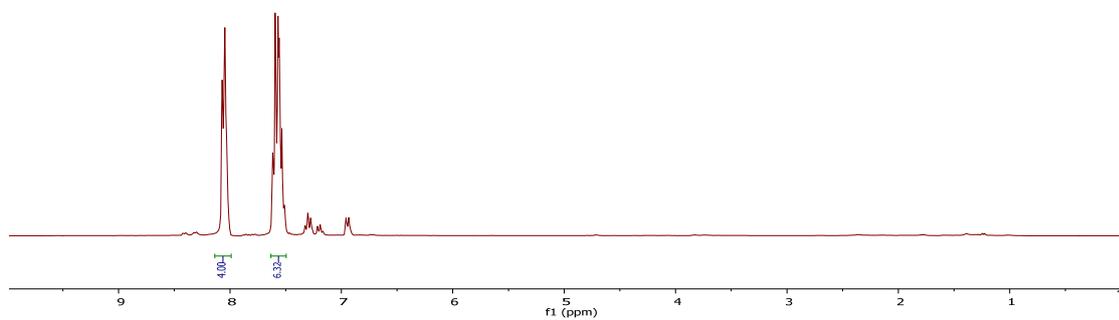


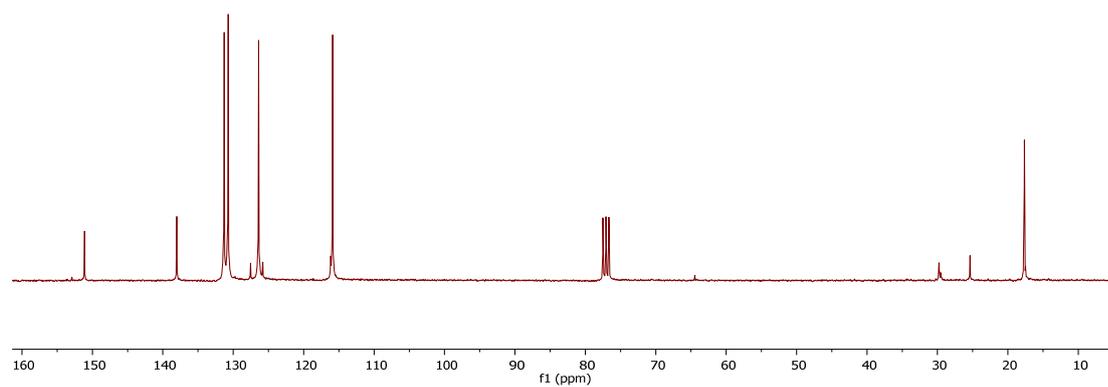
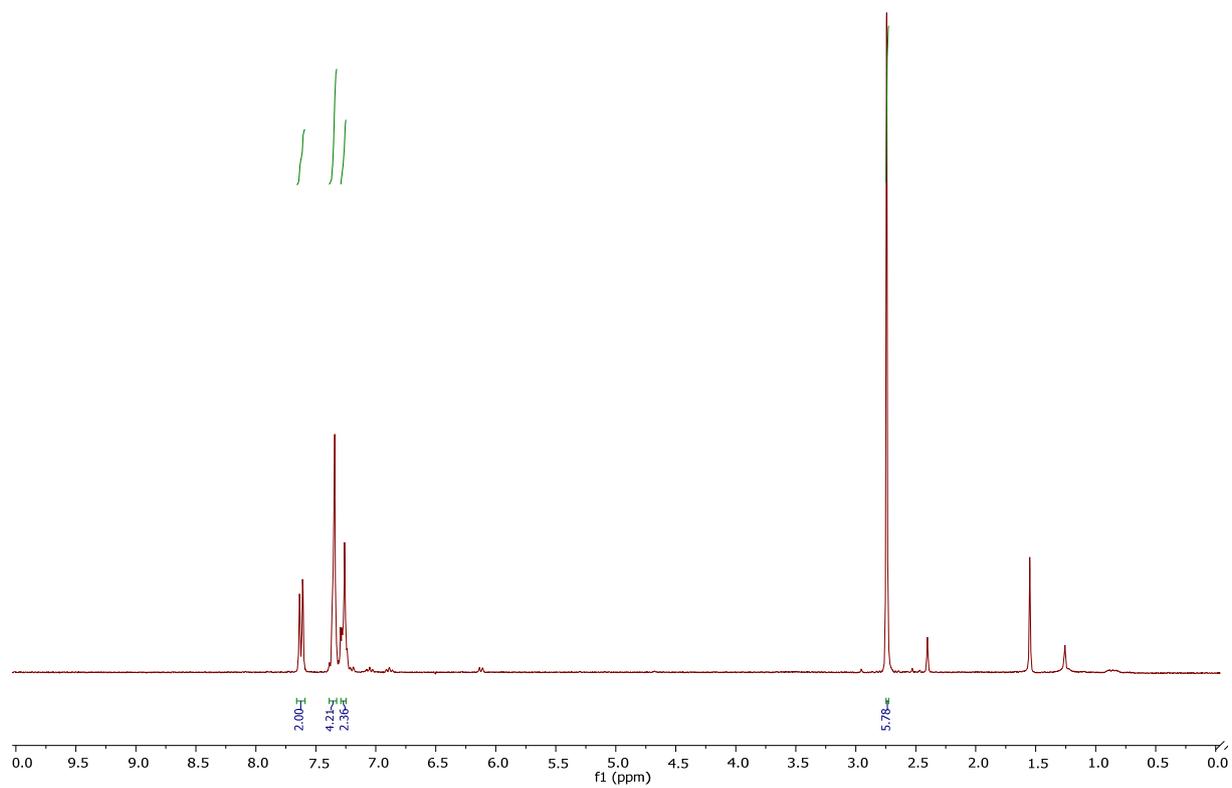
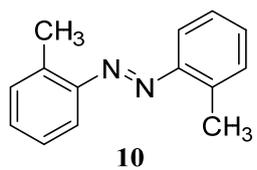
Cuando la reacción se lleva a cabo empleando 150 mg (0.55 mmol) de **12**, 3-pentanona como disolvente, K_2CO_3 (1.4 g, 10 mmol) como base y CH_3I (87 microlitros, 1.3 mmol), se obtuvo el producto **13** (128 g, 85%) con un rendimiento mucho más elevado.

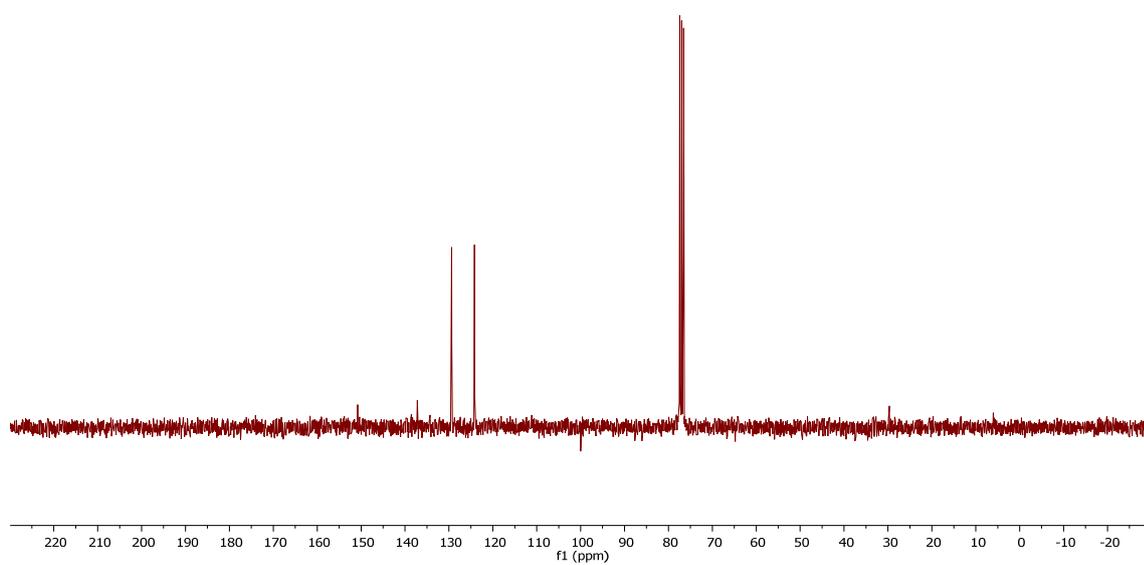
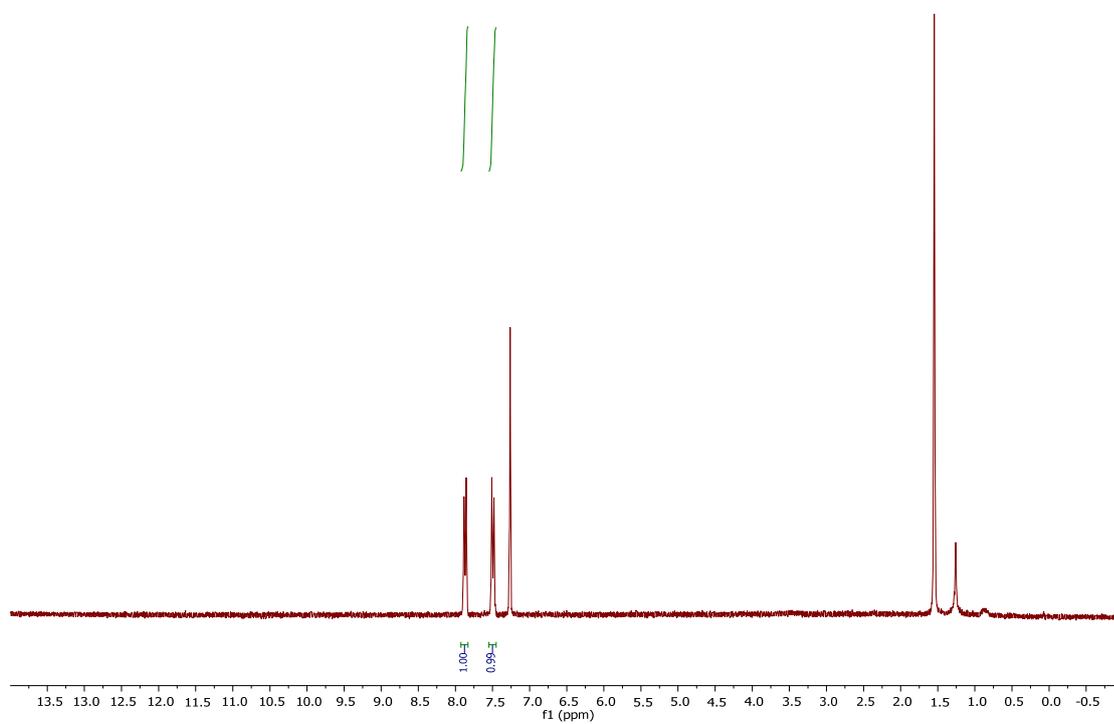
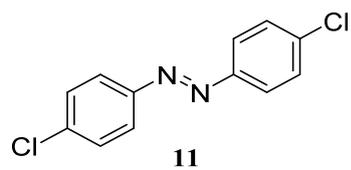
11.2 ANEXO 2 - Espectros

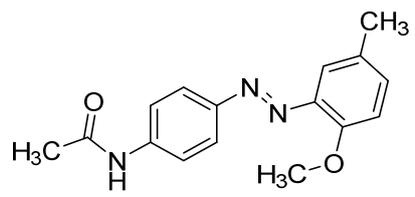


9

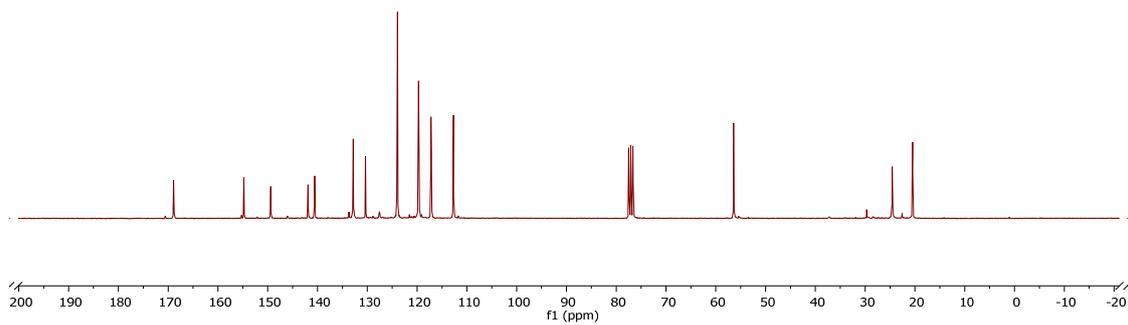
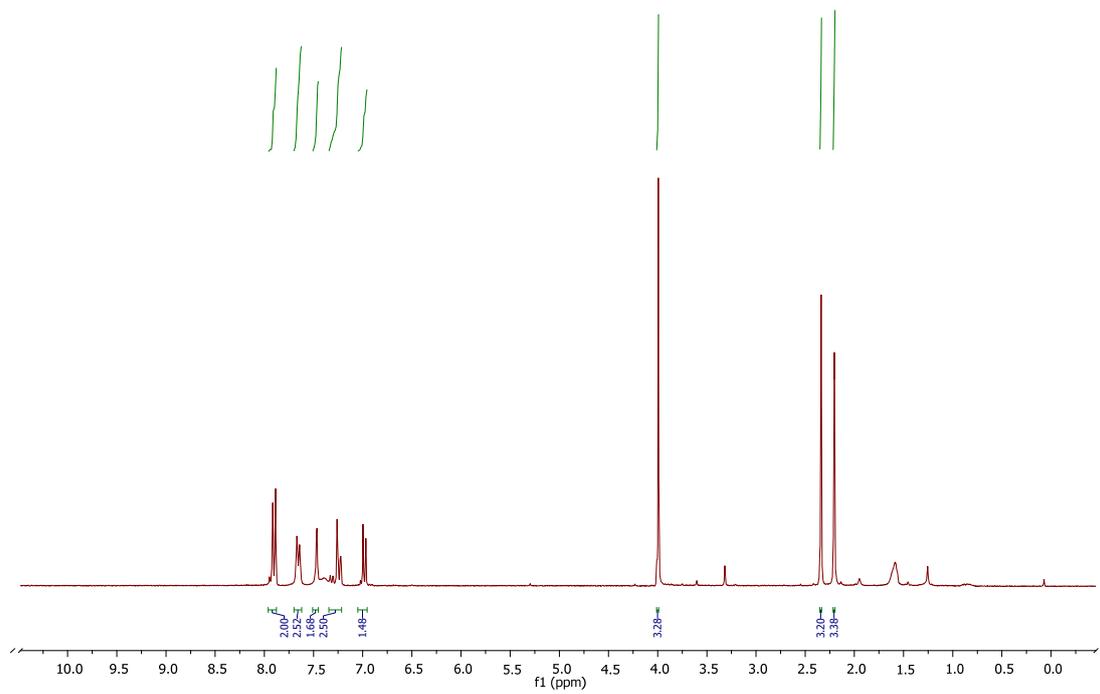








13



11.3 ANEXO 3 - Parte experimental: tintura

11.3.1 Procedimiento estándar de tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se preparó una disolución de Solvent Red 23 o Sudan III (90 mg, 0.25 mmol) en el alcohol adecuado (200 mL). La disolución resultante se filtró para evitar la deposición de partículas no disueltas del colorante directamente sobre el tejido. El filtrado se trasvasó a un matraz Erlenmeyer de 500 mL provisto de agitación mecánica. El sistema se calentó hasta alcanzar la temperatura adecuada y a continuación se introdujeron los tejidos a tintar (poliamida o poliéster, de medidas inferiores a 225 cm²). La mezcla resultante se calentó bajo agitación mecánica a la temperatura adecuada durante el tiempo indicado (2-20 horas). Finalizado el calentamiento, los tejidos se sacaron del baño de tintura, se lavaron con disolvente orgánico y/o agua y/o en baño de ultrasonidos y se dejaron secar. Finalmente, las muestras tintadas obtenidas se enviaron a AMSlab S. L. para llevar a cabo el correspondiente análisis de arilaminas.

11.3.2 Proceso estándar de tintura con colorantes dispersos en disolventes orgánicos en reactor de tintura

Se preparó una disolución de Sudan III (300 mg, 0.85 mmol) en 2-propanol (2000 mL). La disolución resultante se filtró para evitar la deposición de partículas, no disueltas, del colorante directamente sobre el tejido. Una vez filtrada, la disolución se trasvasó a un reactor de tintura SIMPLEX 2 de 3 L. El reactor se calentó hasta alcanzar la temperatura adecuada (80 °C). A continuación, se introdujeron los tejidos a tintar (2500 cm²) y el sistema se mantuvo en agitación a la misma temperatura durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, los tejidos se sacaron del baño de tintura, se lavaron con disolvente orgánico y/o agua y se dejaron secar. Finalmente, las muestras tintadas obtenidas se enviaron a AMSlab S. L. para llevar a cabo el correspondiente análisis de arilaminas.

11.3.3 Proceso estándar de tintura con colorantes dispersos en medio acuoso y en presencia de Brij 56

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se añadió la cantidad indicada de colorante disperso a 100 mL de una disolución de Brij 56 1x10⁻² M, la mezcla resultante se calentó a 80 °C durante una hora para solubilizar el colorante. A continuación, se filtró a vacío, y la disolución resultante Brij 56-colorante se introduce en un nuevo matraz Erlenmeyer y se diluye con 100 mL de agua.

El sistema se calentó bajo agitación mecánica hasta alcanzar la temperatura indicada y se introdujo la tela (poliamida o poliéster, de 100 cm², con un peso de 2 g y 1 g respectivamente (relación de baño 1/100 para poliamida y 1/200 para poliéster (Kg de tejido/ L disolución)). La mezcla resultante se calentó bajo agitación mecánica a la temperatura adecuada durante el tiempo indicado (2-20 horas). Finalizado el calentamiento, los tejidos se sacaron del baño de tintura, se lavaron con agua y se dejaron secar. Finalmente, las muestras tintadas obtenidas se enviaron a AMSlab S. L. para llevar a cabo el correspondiente análisis de arilaminas.

11.3.4 Proceso estándar de tintura con colorantes dispersos en medio acuoso con Brij 56 en reactor de tintado

Se prepara una disolución de 1 L Brij 56 [1×10^{-2} M], y se diluye con agua destilada hasta alcanzar la cantidad adecuada de disolvente (2 ó 3 L). La disolución resultante se introduce en el reactor SIMPLEX 2 y se calienta hasta alcanzar la temperatura indicada. A continuación, se introducen los tejidos a tintar (poliamida y poliéster, con pesos comprendidos entre 50-288 g, (relaciones de baño entre 1/40 y 1/10 (Kg/L)), y el sistema se calentó a la misma temperatura. Transcurrido el tiempo fijado, los tejidos se sacaron del baño de tintura, se lavaron con agua y se dejaron secar. Finalmente, las muestras tintadas obtenidas se enviaron a AMSlab, S.L. para llevar a cabo el correspondiente análisis de arilaminas

11.3.5 Proceso estándar de tintura con colorantes ácidos en matraz Erlenmeyer

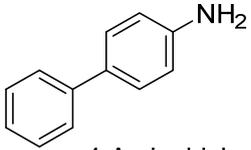
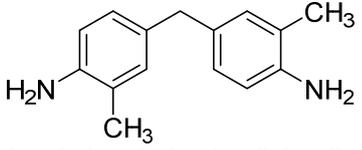
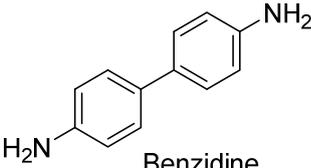
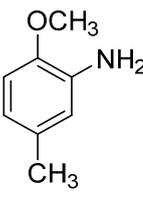
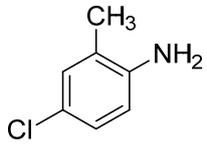
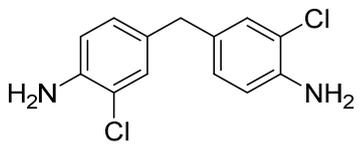
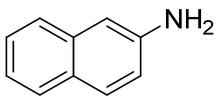
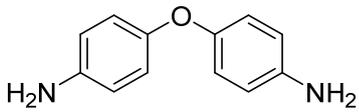
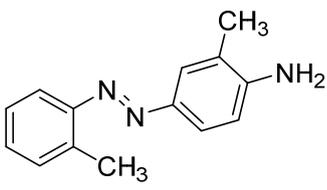
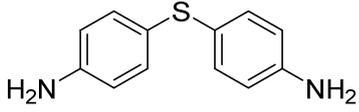
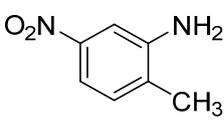
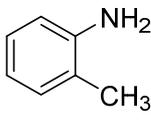
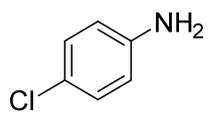
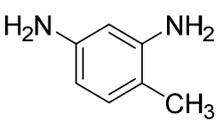
En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se preparó una disolución acuosa con la cantidad de colorante y agua indicadas. El sistema se calentó hasta alcanzar la temperatura indicada y a continuación, se introdujeron los tejidos a tintar (poliamida, de medidas iguales o inferiores a 100 cm², con pesos comprendidos entre 0.08 y 2 g (relaciones de baño comprendidas entre 1/100 y 1/125 (Kg de tejido a tintar/L de disolución)). La mezcla resultante se calentó bajo agitación mecánica durante el tiempo indicado. Finalizado el calentamiento, los tejidos se sacaron del baño de tintura, se lavaron con agua y se dejaron secar. Finalmente, las muestras tintadas obtenidas se enviaron a AMSlab S.L. para llevar a cabo el correspondiente análisis de arilaminas.

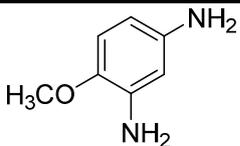
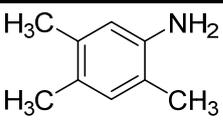
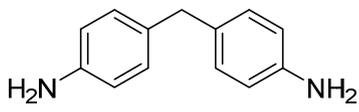
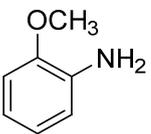
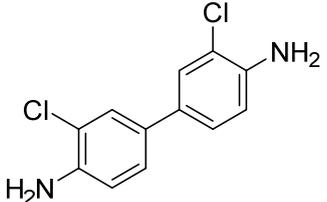
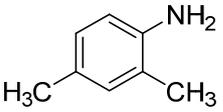
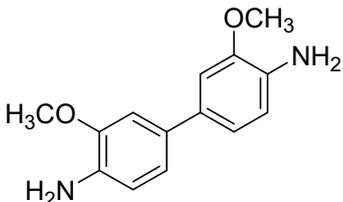
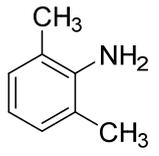
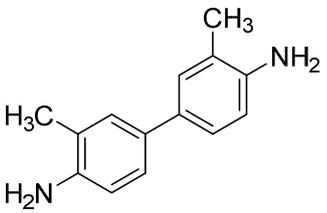
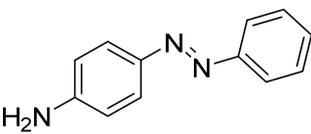
11.3.6 Proceso estándar de tintura con colorantes ácidos en reactor de tintado

Se preparó una disolución del colorante pertinente en agua. La disolución se introdujo en el reactor SIMPLEX 2 y se calentó hasta alcanzar la temperatura indicada. A continuación, se introdujeron los tejidos de poliamida a tintar (1800 - 2400 cm², 36 - 48 g, relaciones de baño comprendidas entre 1/40 y 1/50 (Kg tejido / L disolución)) y el sistema se mantuvo en agitación a la misma temperatura. Transcurrido el tiempo de tintura indicado, los tejidos se sacaron del baño, se lavaron con agua y se dejaron secar. Finalmente, las muestras tintadas obtenidas se enviaron a AMSlab S. L. para llevar a cabo el correspondiente análisis de arilaminas.

11.4 ANEXO 4: Aminas aromáticas reguladas por el Reglamento REACH

1907/2006/Anexo XVII Y GB 18401-2010

CAS	SUBSTANCE	CAS	SUBSTANCE
92-67-1	 4-Aminobiphenyl	838-88-0	 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane
92-87-5	 Benzidine	120-71-8	 p-Cresidine
95-69-2	 4-Chloro-o-toluidine	101-14-4	 4,4'-Methylen-bis-(2-chloroaniline)
91-59-8	 2-Naphthylamine	101-80-4	 4,4'-Oxydianiline
97-56-3	 o-Aminoazotoluene	139-65-1	 4,4'-Thiodianiline
99-55-8	 2-Amino-4-nitrotoluene	95-53-4	 o-Toluidine
106-47-8	 4-Chloroaniline	95-80-7	 2,4-Toluidendiamine

CAS	SUBSTANCE	CAS	SUBSTANCE
615-05-4	 2,4-Diaminoanisole	137-17-7	 2,4,5-Trimethylaniline
101-77-9	 4,4'-Diaminodiphenylmethane	90-04-0	 o-Anisidine
91-94-1	 3,3'-Dichlorobenzidine	95-68-1	 2,4-Xylidine
119-90-4	 3,3'-Dimethoxybenzidine	87-62-7	 2,6-Xylidine
119-93-7	 3,3'-Dimethylbenzidine	60-09-3	 4-Aminoazobenzene

11.5 ANEXO 5 – Tabla resumen: lista de colorantes empleados en este proyecto, indicando tipo, tejido sobre el que se aplican y amina aromática susceptible de ser liberada bajo condiciones reductivas en cada caso.

Tipo de fibra	Colorante (CAS)	Tipo de colorante	Arlamina prohibida (CAS)	
Poliamida	Acid Red 4 (5858-39-9)	Ácido	o-Anisidina (90-04-0)	
	Acid Red 26 (3761-33-3)	Ácido	2,4-Xilidina (95-68-1)	
	Acid Red 35 (6441-93-6)	Ácido	o-Toluidina (95-53-4)	
	Acid Red 73 (5413-75-2)	Ácido	4-Aminoazobenceno (60-09-3)	
	Acid Red 114 (6459-94-5)	Ácido	3,3'-Dimetilbencidina (119-93-7)	
	Ponceau 3r (3564-09-80)	Ácido	2,4,5-Trimetilnilina (137-17-7)	
	Poliéster	Lipid Crimson (125455-63-2)	Disperso	4-Aminoazobenceno (60-09-3)
		Solvent Orange 7 (3118-97-6)	Disperso	2,4-Xilidina (95-68-1)
		Solvent Red 19 (6368-72-5)	Disperso	4-Aminoazobenceno (60-09-3)
		Solvent Red 23 (85-86-9)	Disperso	4-Aminoazobenceno (60-09-3)
		Solvent Red 24 (85-83-6)	Disperso	o-Toluidina (95-53-4)
		Solvent Red 26 (4477-79-6)	Disperso	o-Toluidina (95-53-4)
		Solvent Yellow III (97-56-3)	Disperso	o-Toluidina (95-53-4)
	Sudan Red G (1229-55-6)	Disperso	o-Anisidina (90-04-0)	

11.6 ANEXO 6: Tabla de resultados del estudio de intercomparación de laboratorios

Colorante	Arlamina	Sample	Spain		Turkey	Hong Kong	India	Bangladesh	Turkey	China		
			Lab 01	Lab 02	Lab 03	Lab 04	Lab 05	Lab 06	Lab 07	Lab 08	Lab 09	Lab 10
Sudan III	4-AAB [60-09-3]	30	38,2	24,3	21	25,1	7,2	19,28	7,6	N.D.	7	N.D.
		75	83,5	46,1	47	39,9	15,1	44,43	24,3	14,6	10	4
		80	87,7	62,1	53	62,6	17,7	48,21	38,3	12,4	N.D.	N.D.
Brill. Crocein Moo	4-AAB [60-09-3]	6.2-7.2	-	-	4,6	5,4	5	-	28,1	N.D.	N.D.	N.D.
		8.6	-	-	4,8	5,6	5,3	-	26,2	N.D.	N.D.	N.D.
		11.8-13	-	-	4,7	6,4	6,5	-	38,1	5	N.D.	N.D.
Acid Red 114	Dimethyl benzidine [119-93-7]	6.2	-	-	6,1	N.D.	10,9	-	1,93	5,5	10	N.D.
		53-59	-	-	55,3	N.D.	119,2	-	22,5	73,7	49	42
		138-157	-	-	145,6	N.D.	277,8	-	62,9	231,5	100	195
Ponceau Xylidine	Xylidine [95-68-1]	49	-	-	53	N.D.	51,8	20,44	4,3	38,6	41	52
		60	-	-	65	N.D.	67,2	37,02	8,7	46,2	58	68
		65	-	-	69	N.D.	74,7	37,45	5,7	55,1	65	70
Sudan III	(4-AAB) [60-09-3]	32-38	33,8	25,6	20,3	21,9	32,1	22,46	0,4	25,9	N.D.	8
		40-45	36,8	32,1	29,0	31,3	38,6	28,88	14,6	33,1	N.D.	8
		47-55	43,5	35,1	35,0	27,8	33,9	30,03	2,1	34,6	N.D.	21
		85-90	48,4	37,7	41,2	31,5	38,1	31,11	15,7	30,7	N.D.	8
		95-115	58,9	49,8	45,3	43,1	40,5	40,72	15,4	41,5	N.D.	12
Sudan Red-G	o-anisidine [90-04-0]	76.4-77.7	69,5	55,7	30	25,3	74,7	55,14	6,3	69,2	55	N.D.
		164-180	192,2	174	55	48	171,7	108,9	14,2	127,8	10	N.D.

Unidades: mg/kg

11.7 ANEXO 7: Listado de colorantes utilizados

Colorante	Fórmula empírica	Pm (g/mol)	Pureza	Proveedor	Arilamina
Colorantes Ácidos					
Acid Red 4 (5858-39-9)	$C_{17}H_{13}N_2NaO_5S$	380,35	>90% Grado técnico	AK Scientific, Inc.	o-Anisidina (90-04-0)
Acid Red 26 /Ponceau Xylidine (3761-53-3)	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_7S_2$	480,42	≥30%		2,6-Xylidine (87-62-7)
Acid Red 35	$C_{19}H_{15}N_3Na_2O_8S_2$	523,454	-		o-Toluidina (95-53-4)
Acid Red 73 /Brilliant Crocein MOO (5413-75-2)	$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$	556,48	70%	Sigma-Aldrich	4-Aminoazobenceno (60-09-3)
Acid Red 114 (6459-94-5)	$C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$	830,81	45%		3,3'- Dimetilbencidina (119-93-7)
Acid Red 150 /Ponceau SS (6226-78-4)	$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$	556,48	80%		4-Aminoazobenceno (60-09-3)
Ponceau 3R (3564-09-8)	$C_{19}H_{16}N_2Na_2O_7S_2$	494,45	≥98% Grado analítico		2,4,5-Trimetilnilina (137-17-7)
Colorantes Dispersos					
Lipid Crimson (125455-63-2)	$C_{23}H_{19}N_5$	365,43	Grado microscopía		4-Aminoazobenceno (60-09-3)
Solvent Orange 7 /Sudan II (3118-97-6)	$C_{18}H_{16}N_2O$	276,33	90%	Sigma-Aldrich	2,6-Xylidine (87-62-7)
Solvent Red 19/ Sudan Red 7B (6368-72-5)	$C_{24}H_{21}N_5$	379,46	95%		4-Aminoazobenceno (60-09-3)
Solvent Red 26 /Oil Red EGN (4477-79-6)	$C_{25}H_{22}N_4O$	394,47	-	Sigma-Aldrich	o-Toluidina (95-53-4)
Oil Red 113 /Sudan Red G (1229-55-6)	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	278,31	Grado analítico	Sigma-Aldrich	o-Anisidina (90-04-0)
Solvent Red 23 /Sudan III (85-86-9)	$C_{22}H_{16}N_4O$	352,40	>90%		4-Aminoazobenceno (60-09-3)
Solvent Red 24 /Sudan IV (85-83-6)	$C_{24}H_{20}N_4O$	380,45	>95%	Alfa Aesar	o-Toluidina (95-53-4)
Solvent Yellow III (97-56-3)	$C_{14}H_{15}N_3$	225,294	-	AK Scientific, Inc.	o-Toluidina (95-53-4)

11.8 ANEXO 8: Listado de reactivos utilizados

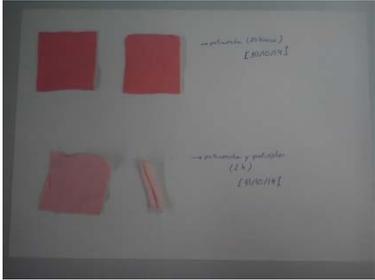
Reactivo	Fórmula empírica	Pm (g/mol)	Pureza	Proveedor
2-propanol 67-63-0	C ₃ H ₈ O	60,1	HPLC 99,9%	Fischer Scientific
Etilenglicol 107-21-1	C ₂ H ₆ O ₂	62.07	99,5	
Acetato de etilo 141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.10	HPLC 99,5%	
Hidróxido Sódico 1310-73-2	NaOH	40.00	Extra puro	
Nitrobenceno 98-95-3	C ₆ H ₅ NO ₂	123.11	99%	Sigma-Aldrich
Hexano 110-54-3	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86.18	95	
1-cloro-4-Nitrobenceno 100-00-5	ClC ₆ H ₄ NO ₂	157.55	99%	
Diclorometano 75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84.93	99,9%	
3-Pentanona 107-87-9	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	86.13	≥99%	
Zinc 231-175-3	Zn	65.39	Puro	
Yoduro de metilo 74-88-4	CH ₃ I	141.94	≥99%	
Dimetil formamida 68-12-2	HCON(CH ₃) ₂	73.09	99,8%	
Hidruro Sódico 7646-69-7	NaH	24.00	95%	
Disperse Yellow III 2832-40-8	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	269.30	30%	
Ácido clorhídrico 7647-01-0	HCl	36.46	37%	Emsure
Carbonato potásico 584-08-7	K ₂ CO ₃	138.21	≥99%	Alfa aesar

11.9 ANEXO 9: Fotografías

Comparación PA y PE

20 h/2 h

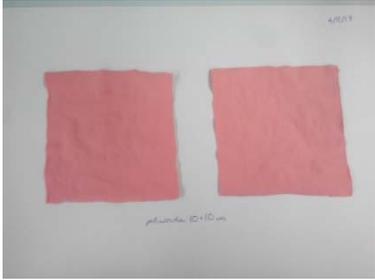
70 °C



PA

20 h

70 °C



PE

20 h

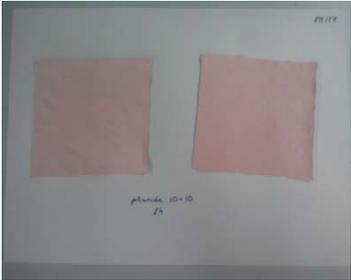
70 °C



PA

2 h

70 °C



PA

2 h

80 °C



PA
1° h
60 °C



PA
2° h
60 °C



PA
3° h
60 °C



PA, 2 h, 80 °C (lavado con 2-propanol)

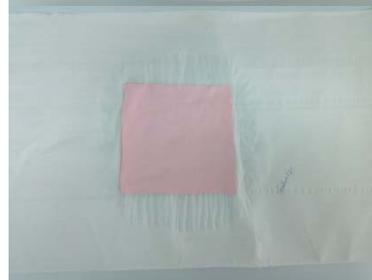
PA
Lipid Crimson
2 h
80 °C



PA
Solvent Red 19
2 h
80 °C



PA
Solvent Red 24
2 h
80 °C



PA
Solvent Orange 7
2 h
80 °C



PA
Solvent Yellow 3
2 h
80 °C



PA
Sudan Red G
2 h
80 °C



PE
Lipid Crimson
2 h
80 °C



PE
Solvent Red 19
2 h
80 °C



PE
Solvent Red 24
2 h
80 °C



PE
Solvent Red 26
2 h
80 °C



PE
Solvent Orange 7
2 h
80 °C



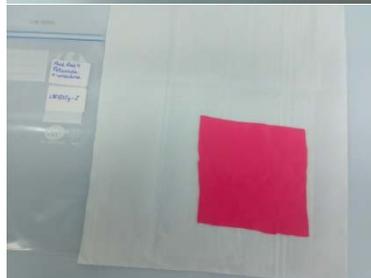
PE
Solvent Yellow 3
2 h
80 °C



PE
Sudan Red G
2 h
80 °C



PA
Acid Red 4
2 h
90 °C



PA
Acid Red 35
2 h
90 °C



PA
Ponceau 3r
2h
90 °C



PE
Sudan III
Escalado



PA
Sudan III
Escalado



PA
Acid Red 26
Escalado



PA
Acid Red 73
Escalado



PA
Acid Red 114
Escalado



PE
Solvent Orange 7
Escalado



PE
Sudan Red G
Escalado



PE
Solvent Yellow 3
Escalado

