

MEDITERRANEA

SERIE DE ESTUDIOS BIOLÓGICOS

2011 Época II N° 22



Foto: R. Durá

COMITÉ EDITORIAL:

G.U. CARAVELLO
S.G. CONARD
A. FARINA
A. FERCHICHI
L. TAÍQUI



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de Ecología. Facultad de Ciencias

COMITÉ CIENTÍFICO:

S. G. CONARD. USDA Forest Service. Riverside. U.S.A.
A. FARINA. Lab. Ecología del Paisaje. Museo Historia Natural. Aulla. Italia.
A. FERCHICHI. I.R.A. Medenine. Túnez.
G.U.CARAVELLO. Istituto di Igiene. Università di Padova. Italia.
L. TAÏQUI. Université Abdelmalek Essaâdi. Tetuán. Marruecos.

COMITÉ EDITORIAL:

V. Peiró, J. Martín, A.Pastor-López, E. Seva.

DIRECCIÓN:

Eduardo Seva. Dep. Ecología. Fac. de Ciencias. Universidad de Alicante.

SECRETARÍA:

Victoriano Peiró (V.peiro@ua.es). Dep. Ecología. Universidad de Alicante.

EDITA:

Servicio de Publicaciones. Universidad de Alicante.
<http://publicaciones.ua.es>

CORRESPONDENCIA:

Departamento de Ecología. Fac. de Ciencias. Universidad de Alicante.
Ap. 99 - 03080 Alicante. España.
Teléfono de Secretaría: +34965903400, ext 2255
Fax: Rev. Mediterránea. Dep. Ecología. 96/5903464

I.S.S.N.: 0210-5004
Depósito Legal: A-1059-1984

Edición electrónica:
Marten Kwinkelenberg

Notas para los autores

Los trabajos versarán sobre aspectos de ecología, recursos naturales, paisaje, gestión ambiental, en los ecosistemas de bioma mediterráneo.

Los manuscritos mecanografiados a doble espacio y por una sola cara se enviarán a la dirección del **Departamento de Ecología de la Universidad de Alicante, Ap. 99 (03080 Alicante, España) —Revista Mediterranea—**. Los autores deberán enviar original y dos copias, así como en disquette compatible en programas de tratamiento de texto WORD.

LENGUA: Redactados en español, inglés, francés o italiano.

NOMBRE DE AUTORES: Apellidos y nombres sin abreviaciones.

DIRECCIÓN: Dirección profesional (Organización, Centro de Investigación, Universidad,...) teléfono, telefax, dirección electrónica.

TÍTULO: conciso y completo, sin abreviaciones (max. 60 espacios).

RESÚMEN: Después del título, un resumen en inglés y otro en francés, de 1500 espacios como máximo, independientemente de la lengua utilizada en el texto del trabajo

PARÁGRAFOS: El manuscrito debe respetar el siguiente orden: (contenido) introducción sin título, párrafos con títulos cortos (max. 50 espacios), conclusiones, agradecimientos (si procede), referencias bibliográficas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS: Obligatorias para las publicaciones citadas en el texto, que irán en mayúscula. Las referencias de información no publicada (informes, comunicación personal...) se incluyen en el texto entre paréntesis. La bibliografía se presentará según los modelos siguientes:

GOSZ, J.R. and SHARPE, J.H. 1989. Broad-scale concepts for interactions of climate, topography, and biota and biome transitions. *Landscape Ecology* 3:229-243.

PIANKA, E. 1986. *Ecology and natural history of desert lizards*. Princeton University Press. Princeton, New Jersey.

GOLDSMITH, V. 1979. Coastal dunes. In: R.A. Davis (ed.), *Coastal sedimentary environments*. New York:Springer-Verlag.

CORRECCIÓN DE PRUEBAS: Será realizada por la redacción de la revista, aunque los autores deben enviar un texto muy claro y definitivo. Si se hallan deficiencias notorias en el texto, el trabajo será remitido a los autores de inmediato.

TABLAS: Cada tabla en página por separado, numeradas siguiendo el orden de aparición en el texto y llevarán leyenda. El método de escritura admitido puede ser WORD o EXCEL.

GRÁFICAS y DIBUJOS: Presentados en papel blanco no reciclado, exclusivamente en blanco y negro. Las láminas en color deberán ser costeadas por los autores. Gráficas y dibujos deben ser presentados de forma que, modificando su dimensión, no se vea modificada su comprensión. Deberán acompañar las leyendas al gráfico, suficientemente grandes e incluidas en la caja del mismo. Es obligatorio acompañar archivo en disco compatible y formato TIF o JPGE.

ILUSTRACIONES: Las fotografías, separadas del texto, con leyenda y número de orden, posición en el texto, etc.

NOTAS: Excepcionalmente se incluirán notas a pie, pero éstas deben ir en hojas separadas y debidamente numeradas.

EXTENSIÓN: El texto comprenderá una extensión de 5 (min.) a 25 (max.) páginas mecanografiadas. El número de gráficos, dibujos y fotografías debe ser proporcional al tamaño del texto.

La dirección de la revista se reserva el derecho de revisar los trabajos presentados con el fin de adaptarlos a la publicación.

<http://publicaciones.ua.es>

Notes for the authors

SUBJECTS

Ecology

Natural Resources

Landscape

Environmental Management

Manuscripts typed on duplicate on one side of the sheet only, should be sent to the magazine direction: **Mediterranea. S.E.B.Dep. Ecologia. Universidad de Alicante. Ap. 99 (03080 Alicante) Spain.** All authors are kindly requested to send their papers in writing, but namely on MS DOS/ IBM compatible disks, using WORD program. Every paper should conform to the following rules:

LANGUAGE: Spanish, English, French or Italian.

NAME OF THE AUTHORS: Preceded by the full first name without abbreviations.

ADDRESS: Institutional address of author(s) (Institutions, Research Centre, University), telephone, fax, electronic adress..

TITLE: Concise but detailed enough, without abbreviations (max. 60 strokes).

ABSTRACTS: In English and French, whatever it might be the language of the paper. The lenght should not exceed 1500 strokes.

PARAGRAPHS: Should be arranged as follows: (contents) introduction without title, paragraphs with short titles (max. 50 strokes), conclusions, acknowledgments (if required), references.

REFERENCES: Should include only publications mentioned in the text. References to unpublished informations (reports, personal communications, etc.) should be included between parentheses in the text. The bibliography should be presented in conformity with the following patterns: GOSZ, J.R. and SHARPE, J.H. 1989. Broad-scale concepts for interac-

tions of climate, topography, and biota and biome transitions. *Landscape Ecology* 3:229-243.

PIANKA, E. 1986. *Ecology and natural history of desert lizards*. Princeton University Press. Princeton, New Jersey.

GOLDSMITH, V. 1979. Coastal dunes. In: R.A. Davis (ed.), *Coastal sedimentary environments*. New York:Springer-Verlag.

CORRECTIONS TO THE PROOF: Will be done by the editorial staff. Authors are kindly requested to submit a clear and final paper.

TABLES: Each table should be on a separate sheet, numbered consecutively, with a legend. The writing method admitted is WORD, EXCEL..

GRAPHICS AND DRAWINGS: Separated from the text, should be lettered on white or glossy paper, in black and white in compatible disks TIF or JPGE format. They should be clearly "constructed", with sufficiently big letters within the block of the graph.

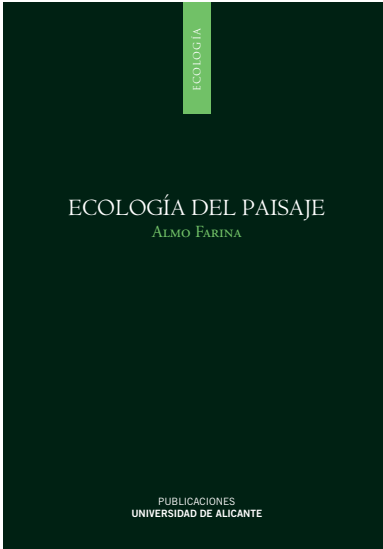
ILLUSTRATIONS: Photographs should be numbered and lettered.

NOTES: They should be numbered and referred to in the text. They should be compiled on separate sheets.

LENGHT: Preferably between 5 (min.) and 25 (max.) typed pages. The number of illustrations, tables and graphs should be proportional to the lenght of the text.

The articles are reviewed by the editorial staff to be conformed for their publication.

<http://publicaciones.ua.es>



La ecología del paisaje es una rama reciente de la ecología que ofrece teoría y métodos para explicar las dinámicas ecológicas de grandes áreas y abre nuevas perspectivas sobre los problemas relacionados con la gestión de los ecosistemas y la planificación del uso del territorio. La atención de la ecología del paisaje se centra en la identificación de las causas y las consecuencias de la heterogeneidad espacial, que es fruto de complejas interacciones entre la biota y el ambiente, además de en la actividad humana que ha contribuido desde tiempos prehistóricos a los cambios del paisaje y es responsable actualmente de profundas y repentinas alteraciones. El punto de vista de la ecología del paisaje integra el contexto natural con el contexto humano y centra su atención en lo que Almo Farina denomina “el

mundo real”, es decir, en las interacciones entre procesos naturales y procesos antrópicos. Los ambientes influidos por el hombre han sido durante largo tiempo cosecha ignorada por los ecólogos porque resultaban poco atractivos desde el punto de vista naturalista; sin embargo son precisamente los “paisajes culturales” (es decir, áreas moderadamente modificadas por el hombre que comprenden elementos naturales) los que proporcionan la clave para la comprensión de los procesos que llevan a la integración entre las realidades naturales y la realidad humana.

Almo Farina está profundamente convencido de que el conocimiento de los procesos que rigen la presencia, la distribución y la abundancia de especies en los ambientes modificados sugerirá al ser humano nuevos caminos que garantizarán un desarrollo de la sociedad humana compatible con las capacidades que emergen de los sistemas naturales.

La convicción de que la ecología del paisaje es un potente instrumento de integración de las teorías ecológicas dentro de la dimensión humana confiere al autor de este texto una carga de entusiasmo que se traduce en una presentación apasionante de la disciplina. Al interés intrínseco de los argumentos cabe añadir: a) la simplicidad del lenguaje específico que facilita la comprensión; b) una serie de ejemplos de muchas de ellas referidas a los ambientes montañosos de los Apeninos donde el autor ha realizado gran parte de sus investigaciones) que esclarecen el corpus doctrinal presentado pero que, en definitiva, son puramente mediterráneos; c) la continua referencia a los argumentos relacionados y a sus aplicaciones.

Una excelente publicación de ecología espacial de la Universidad de Alicante

**MICÓ, B.; MARTÍNEZ-VERDÚ, F.M.; MOLTÓ, R.;
GILABERT, E.; FAGÉS, E.; CASAS, E.**

**Impregnación en CO₂ supercrítico
de diferentes sustratos poliméricos,
como alternativa a los tratamientos
textiles, comúnmente empleados en el
Mediterráneo**

Índice

Portada

Créditos

Resumen	73
Abstract	74
Sommaire	75
Introducción	76
Experimental: materiales y métodos	81
Resultados y discusión	87
Conclusiones	95
Referencias	97
Notas	100

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

MICÓ, B. (1); MARTÍNEZ-VERDÚ, F.M. (1); MOLTÓ, R. (2); GILABERT, E. (2); FAGÉS, E. (3); CASAS, E. (4)

Resumen

En el siguiente trabajo se realiza la impregnación de diferentes sustratos poliméricos con agentes biocidas y con un colorante textil, comúnmente empleados en los procesos de acabados textiles. En este estudio se realiza la selección del colorante Disperse Red 167 (DR167), mediante la comparación de solubilidad en CO₂ supercrítico (scCO₂) entre varios colorantes dispersos. Los agentes biocidas seleccionados han sido; esencia de clavo (eugenol) y aceite esencial de orégano. Se ha realizado la impregnación de diferentes sus-

tratos poliméricos; poliéster (PES), polipropileno (PP), y algodón (CO), en diferentes condiciones. En total se realizaron impregnaciones utilizando diez concentraciones relativas del DR167. El objetivo principal es determinar las condiciones óptimas de procesado para cada sustrato. Para determinar el rendimiento de la tintura en $scCO_2$ se han representado los diagramas cromáticos de las muestras tintadas en diferentes condiciones. Las muestras de PES son las que presentan mayor rendimiento de color, sabiendo que esta es la única fibra que presenta afinidad con el DR167. Para determinar el efecto de inhibición de las bacterias se han realizado ensayos de actividad antimicrobiana y actividad fungicida. Puede indicarse que sí se observó cierta actividad inhibitoria frente algunos microorganismos, como *Staphylococcus aureus*, mientras que no se observó una actividad inhibitoria importante frente a otros como *Pseudomonas aeruginosa*.

Abstract

In this paper has done an impregnation with biocides agents, and a textile dye, commonly used in textile finishing processes, for different polymeric substrates. In this study has selected the Disperse Red 167 dye (DR167), by comparing solubility in supercritical CO_2 ($scCO_2$). Biocide agents have been selected, oil of cloves (eugenol) and essential oil of

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

oregano. Impregnation has been made of different polymeric substrates; polyester (PES), polypropylene (PP), and cotton (CO), under different conditions. Finally impregnations were performed using relative concentrations of DR167. The main objective is to determine an optimum process condition for each substrate. To determine the yield of DR167 are shown scCO₂ color diagrams of the samples, dyed under different conditions. PES samples shows the best color results, knowing than this is the only fiber that had affinity for the DR167. To analyze the inhibition bacterial effect, have been done antimicrobial activity test, and fungicidal activity test. It's shows that, if there was some inhibitory activity against some microorganism such as Staphylococcus aureus, while there was no significant inhibitory activity against Pseudomonas aereuginosa.

Sommaire

Dans le travail suivant est effectué dans les différents substrats polymériques imprégnés de biocides et de colorant textile, couramment utilisés dans les procédés de finition des textiles. Cette étude fait le choix du colorant Disperse Red 167 (DR167), en comparant la solubilité du CO₂ supercritique (scCO₂) entre différents colorants dispersés. Agents biocides ont été sélectionnés, l'huile de clou de girofle (eugénol) et l'huile essentielle d'origan. Imprégnation a été faite de diffé-

rents substrats polymériques, polyester (PES), polypropylène (PP) et le coton (CO), dans des conditions différentes. En imprégnations au total ont été effectuées en utilisant dix concentrations relatives des DR167. L'objectif principal est de déterminer les conditions du procédé optimal pour chaque substrat. Pour déterminer le rapport de la teinture en scCO₂ sont montrés diagrammes de couleurs des échantillons teints dans des conditions différentes. Les échantillons PSE sont celles qui avaient un rendement supérieur de couleur, sachant que c'est la seule fibre qui avait une affinité pour le DR167. Pour déterminer l'effet de l'inhibition des tests de bactéries ont été réalisées l'activité antimicrobienne et l'activité fongicide. Possibilité de spécifier que s'il y avait une certaine activité inhibitrice contre certains microorganismes tels que *Staphylococcus aureus*, alors il n'y avait pas d'activité inhibitrice significative contre d'autres *Pseudomonas aeruginosa*.

Introducción

La tintura empleando CO₂ supercrítico (scCO₂) como disolvente surge como intento de constituir una interesante alternativa frente a los procesos tradicionales de tintura y ennoblecimiento de textiles, que presentan un serio problema en cuanto al requerimiento de grandes cantidades de agua, y las consecuencias de contaminación de las aguas

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

residuales (1). El sector textil ha sido muy fuerte en España y debiendo evolucionar y adaptarse a los cambios del mercado de los últimos años. Los problemas de contaminación de las aguas residuales textiles residen en el peligro de vertido de estos efluentes. A esto se le suma la dificultad del tratamiento y eliminación de los colorantes textiles, que no son fácilmente biodegradables como otros contaminantes orgánicos. Además los colorantes u otros agentes que pasan a las aguas residuales se están perdiendo, es decir, no se pueden reutilizar. Teniendo en cuenta que los colorantes son de los reactivos más caros que se emplean en los procesos de ennoblecimiento textil, su desperdicio se traduce directamente en pérdidas para la empresa.

Las ventajas del empleo como disolvente del scCO₂ son principalmente la facilidad de recuperación tanto del disolvente, como del colorante o material empleado para la impregnación (2). Por lo tanto se evita el empleo de grandes cantidades de agua, y la contaminación de efluentes con los materiales que se estarían reutilizando. Otra de las ventajas remarquables del uso de fluidos en condiciones supercríticas estriba en las propiedades físico-químicas que presentan, como una difusividad similar a la de los gases y una alta densidad, cercana a los líquidos (3). Estas propiedades pueden modularse

en función de las condiciones de proceso, afectando a la solubilidad de los productos de impregnación, y por lo tanto a su afinidad y capacidad de difusión en el material a impregnar.

El CO₂ es el fluido supercrítico normalmente seleccionado para la impregnación debido entre otras cosas a su baja presión y temperatura crítica, (74atm y 31°C), es inerte, no tóxico, de bajo coste, de fácil accesibilidad y es gas en condiciones atmosféricas (4-5). El scCO₂ en una primera etapa disuelve el principio activo utilizado para la impregnación y junto con este penetra fácilmente en los «poros» de los materiales a impregnar. El principio activo queda depositado en el material y el CO₂ sale del sistema tras su despresurización. El resultado del proceso es la obtención de un material impregnado y seco y listo para su uso final.

Predecir el comportamiento de los colorantes dispersos en scCO₂ es complicado y ha sido objeto de numerosos estudios (6). Una de las limitaciones del scCO₂ es, que para que sean solubles, los colorantes deben ser apolares, es decir, no pueden utilizarse colorantes solubles en agua, que son los que se utilizan en mayor grado en la tintura convencional de materias textiles. Esto reduce la selección a los colorantes dispersos y de pigmentos e implica serias limitaciones a la hora de conseguir buenos rendimientos en la impregnación

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

de sustratos que no presenten afinidad por esta clase de colorantes, como ocurre con las fibras naturales.

Algunos estudios se centran en la influencia de la molécula en sí para predecir la solubilidad del colorante en scCO₂, y determinan que los colorantes con estructura antraquinónica, son más solubles que los colorantes azoicos (7).

Para salvar las limitaciones de la tintura de fibras naturales en medio supercrítico se han diseñado diferentes procesos. Por un lado se ha buscado la impregnación con agentes ligantes como poliéteres y derivados, polietileno oxidado y poliuretano o propilenglicol u en otros casos con grandes concentraciones de DMDHEU. Estos agentes hinchán las fibras rompiendo puentes de hidrógeno entre las cadenas de polímeros de celulosa con lo que se posibilita la entrada del colorante en la fibra. Pero por otro lado no se logran buenas solidesces al lavado con estos procesos (8). Estos agentes químicos modifican las propiedades de las fibras tratadas, cosa que se debe de tener en cuenta en función de las aplicaciones finales de los tejidos tratados, ya que se alteran propiedades físicas de las mismas, como el tacto, la resistencia a la tracción y la hidrofiliidad características de las fibras naturales celulósicas (9).

Recientemente las investigaciones en esta línea han derivado en el uso de colorantes dispersos con grupos reactivos que sean capaces de reaccionar con los grupos de reactivos de las fibras naturales como los OH del algodón. De este modo no sólo se mejoran los rendimientos de las tinturas sino que se pueden garantizar solidez y fijaciones aceptables (10-12). Estos colorantes son los conocidos como Dispersos reactivos y se clasifican en función del reactivo que les caracteriza. Es importante tener en cuenta las variables que estos grupos reactivos implican en el proceso de tinte pues la solubilidad de estos colorantes en scCO_2 variará según su naturaleza (13-14). Según estudios realizados la solubilidad de estos colorantes decrece cuando en su estructura aparecen grupos funcionales: OH, NH_2 , COOR' . Por otro lado los grupos halogenados y nitro incrementan la solubilidad del colorante (15-17). Estas premisas definen los criterios que se han seguido en este trabajo a la hora de realizar la selección del colorante.

Otro apartado de creciente interés en el sector textil español, es la esterilización de los textiles mediante tratamientos antibacterianos. Existen numerosos métodos de preparación de los textiles a este efecto, la mayoría preparados mediante impregnaciones, o por agotamiento en baños de tratamien-

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

to (18). El consecuente gasto energético y de agua, además de los problemas de residuos irrecuperables vuelven a aparecer. Por lo tanto la impregnación de agentes biocidas en scCO₂, puede suponer una alternativa ecológica y rentable, teniendo en cuenta la capacidad de recuperación del agente y el disolvente.

Experimental: materiales y métodos

El material tintado en cada ensayo consistió en una pieza de tejido de forma cuadrada y dimensiones 25 cm x 25 cm. Los tejidos de PES, PP y Co, se emplearon tal y como los suministró AITEX, de acuerdo con el plan de trabajo desarrollado por AITEX, ainia y la Universidad de Alicante dentro del proyecto «*Aplicación a la tecnología de fluidos supercríticos en la impregnación de sustratos poliméricos*».

Los ensayos se realizaron en la planta FSC500 de ainia. Las condiciones de ensayo para cada sustrato fueron; flujo de 2 kg/h, presión 250 bar, temperatura máxima 50°C, 4 ciclos con scCO₂(Kg), cambiando la masa de scCO₂ en circulación por ciclo con el fin de obtener diferentes concentraciones del colorante Disperse Red 167 (DR167) (Tabla 1). En el análisis de color se ha establecido la relación entre la concentración

de colorante y la intensidad de la tintura, que no resulta proporcional cómo se esperaba.

Tabla 1. Concentraciones del colorante DR167, en cada ensayo realizado

SUSTRARO	PES	PP	Co
Prueba	Conc. relativas	Conc. relativas	Conc. relativas
IMP-PP-RED167-1	1	1	1
IMP-PP-RED167-2	1/4	1/4	1/4
IMP-PP-RED167-3	1/2	1/2	1/2
IMP-PP-RED167-4	1/5	1/5	1/20
IMP-PP-RED167-5	1/5	1/5	1/20
IMP-PP-RED167-6	1/5	1/5	1/20
IMP-PP-RED167-7	1/20	1/20	1/5
IMP-PP-RED167-8	1/40	1/40	1/40
IMP-PP-RED167-9	1/10	1/10	1/10
IMP-PP-RED167-10	1/80	1/80	1/80

Se realizó un jabonado en caliente de las muestras con un detergente no-iónico con el fin de eliminar el colorante que hubiera quedado adherido de forma superficial. Entonces se realizó la medida de la reflectancia de los tejidos en un espectrofotómetro de esfera integradora Datacolor D650TM; Observador 10° e iluminante D65. Las reflectancias se tomaron en el rango de 360-700 nm (intervalo de 10 nm).

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

El análisis de actividad antibacteriana de los materiales destinados a ser aplicados en el sector textil, tratados con agentes biocidas se ha llevado a cabo en las instalaciones de AITEX empleando diferentes normas, dependiendo si el microorganismo analizado ha sido un hongo o una bacteria. Además, en el caso del análisis de reducción frente a bacterias, se han utilizado dos normas en función de si el sustrato analizado ha sido tejido o granza:

– Actividad antibacteriana:

Norma: AATCC Test Method 100-2004 → Análisis de tejidos

Norma: ASTM E 2149-10 → Análisis de granza

– Actividad antifúngica:

Norma: AATCC Test Method 30-Método III → Análisis de tejidos y granza.

Estos ensayos se realizaron en dos intervalos de tiempo, con 6 meses de diferencia, con el fin de analizar si las propiedades antimicrobianas variaban con el paso del tiempo. Inicialmente, las muestras fueron tratadas y analizadas en Abril 2010, y posteriormente en Octubre de 2010. Cabe destacar que en un principio sólo se consideró analizar la actividad antibacteriana, por tanto la actividad antifúngica fue analizada tan sólo en Octubre de 2010.

Las sustancias biocidas con las que se ha trabajado han sido: eugenol y aceite esencial de orégano de Fisher scientific.

Como materiales a impregnar se ha trabajado con muestras textiles de algodón, poliestireno y polipropileno, y por otro lado con granza y films alimentarios de polipropileno y polietileno. A continuación se detalla las condiciones de las siguientes tipologías de ensayos realizados:

- impregnación de granza textil y alimentaria con eugenol.
- impregnación de granza textil y alimentaria con aceite de orégano.
- impregnación de materiales textiles.

impregnación de film alimentario extrusionado con eugenol y aceite de orégano.

En las tablas 2-6 se recogen las condiciones experimentales de las pruebas realizadas con granza, tejidos, y film extrusionado (alimentarios y textiles). En todos los casos el flujo máximo fue de 5 kg/h, la presión máxima fue de 180 bar, la temperatura máxima fue de 45 °C, y el número de ciclos con CO₂-SC fue de 1 Kg de CO₂.

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

Tabla 2: Condiciones de operación de pruebas de impregnación de granza con eugenol

CONDICIONES DE OPERACIÓN	SCIB-PPA-EUG-2	SCIB-PPT-EUG-2	SCIB-PETA-EUG-2	SCIB-PETT-EUG-2
Planta	PFS20	PFS20	PFS20	PFS20
Agente de Impregnación	Esencia de eugenol	Esencia de eugenol	Esencia de eugenol	Esencia de eugenol
Material a impregnar	Granza de PP alimentario	Granza de PP textil	Granza de PET alimentario	Granza de PET textil
Diferencia de masa del material respecto a la masa original	0,45%	0,32%	0,82%	0,93%

Tabla 3: Condiciones de operación de pruebas de impregnación de granza con aceite de orégano

CONDICIONES DE OPERACIÓN	SCIB-PPA-ORE-2	SCIB-PPT-ORE-2	SCIB-PETA-ORE-2	SCIB-PETT-ORE-2
Planta	PFS20	PFS20	PFS20	PFS20
Agente de Impregnación	Aceite de orégano	Aceite de orégano	Aceite de orégano	Aceite de orégano
Material a impregnar	Granza de PP alimentario	Granza de PP textil	Granza de PET alimentario	Granza de PET textil
Diferencia de masa del material respecto a la masa original	0,69%	1,01%	0,93%	0,28%

Tabla 4: Condiciones de operación de pruebas de impregnación de tejidos con eugenol

CONDICIONES DE OPERACIÓN	SCIT-PP-EUG-2	SCIT-PES-EUG-2	SCIT-CO-EUG-2
Planta	PFS20	PFS20	PFS20
Agente de Impregnación	eugenol	eugenol	eugenol
Material a impregnar	tejido de polipropileno (50 x 50 cm)	tejido de poliéster (50 x 50cm)	Granza de PET alimentario
Diferencia de masa del material respecto a la masa original	4,4 %	7,6%	0,1%

Tabla 5: Condiciones de operación de pruebas de impregnación de tejidos con aceite de orégano

CONDICIONES DE OPERACIÓN	SCIT-PP-ORE-2	SCIT-PES-ORE-2	SCIT-CO-ORE-2
Planta	PFS20	PFS20	PFS20
Agente de Impregnación	Aceite de orégano	Aceite de orégano	Aceite de orégano
Material a impregnar	tejido de polipropileno (50 x 50 cm)	tejido de poliéster (50 x 50cm)	Granza de PET alimentario
Diferencia de masa del material respecto a la masa original	4,4 %	3,1 %	3,4 %

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

Tabla 6: Condiciones de operación de pruebas de impregnación de film extrusionado

CONDICIONES DE OPERACIÓN	SCIFE-PETA-EUG-2	SCIFE-PPA-EUG-2	SCIFE-PETA-ORE-2	SCIFE-PPA-ORE-2
Planta	PFS20	PFS20	PFS20	PFS20
Agente de Impregnación	Esencia de eugenol	Esencia de eugenol	Esencia de orégano	Esencia de orégano
Material a impregnar	Film de PET alimentario	Film de PP alimentario	Film de PET alimentario	Film de PP alimentario
Diferencia de masa del material respecto a la masa original	0,0 %	17,3 %	2,0 %	0,6 %

Resultados y discusión

ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA

NORMA: ASTM E 2149-10 → ANÁLISIS DE GRANZA

El método ASTM está diseñado para evaluar la resistencia de las muestras con tratamiento antimicrobiano al crecimiento de microorganismos en condiciones dinámicas. Este ensayo fue diseñado para superar las dificultades que presentaban los métodos clásicos antimicrobianos, ya que asegura un buen contacto entre la bacteria y la muestra tratada mediante agitación constante de la muestra en una suspensión del microorganismo seleccionado durante un período de tiempo determinado.

La actividad antimicrobiana se determina comparando el número de microorganismos viables en la suspensión, antes y después del tiempo de contacto estipulado y posterior cultivo. De esta forma, se obtendrá el porcentaje de reducción. A partir de 75% de reducción se considera que la muestra sí tendría actividad antimicrobiana. Si el valor es menor de 75%, sería positivo dependiendo de la aplicación final del substrato analizado.

A partir de los resultados de la siguiente tabla 7, se concluye que el paso del tiempo no influye en el cambio de la actividad antimicrobiana de las muestras analizadas. Por otra parte, ninguna de las muestras ha tenido actividad antimicrobiana frente a la *Escherichia coli* y la *Pseudomonas aeruginosa*.

Tabla 7: Resultados del análisis de la granza bajo la norma ASTM E 2149-10

REFERENCIA	FECHAS	BACTERIA			
		Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa
		ATCC-6538	ATCC-4352	CECT-516	CECT-116
09-P00390 SCIB-PETT- EUG-2 REFINADO	Abril 2010	99,8%	0%	-	-
	Octubre 2010	99,6%	0%	0%	0%
09-P00390 SCIB-PPT- EUG-2 REFINADO	Abril 2010	100%	0%	-	-
	Octubre 2010	99,8%	0%	0%	0%

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

ACTIVIDAD ANTIFÚNGICA

NORMA: AATCC Test Method 30-Método III

El AATCC Test Method 30– Método III, permite un procedimiento cualitativo para la evaluación del grado de resistencia a mohos y la eficacia de fungicidas en materiales textiles.

Consiste en la inoculación del agar y del material textil con *Aspergillus niger*, de forma que, transcurridos entre 7-14 días de contacto entre el microorganismo y el tejido, se determinará el porcentaje del área de la superficie del tejido cubierta con el crecimiento de *Aspergillus niger*.

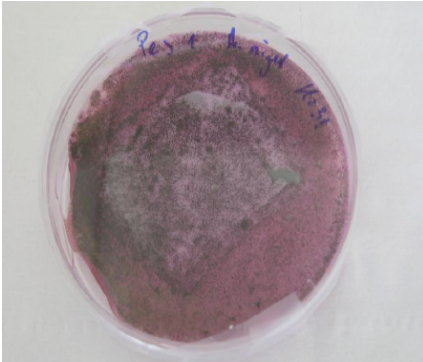
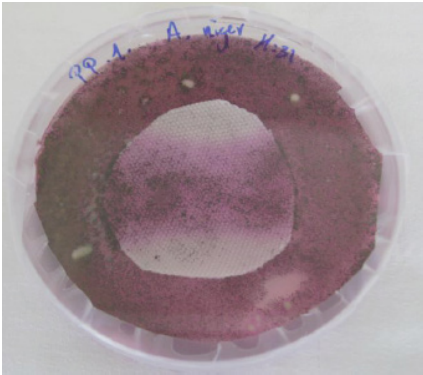
Las muestras son observadas de forma visual y al microscopio, considerando:

Tabla 8: Valoración de la actividad anti fúngica según la Norma AATCC Test Method 30-Método III

Rango de crecimiento	Valoración	
No hay crecimiento	0	
Hay crecimiento, pero solo visible al microscopio	1	
Hay crecimiento y es visible para el ojo humano	Trazas (menos del 10%)	2
	Crecimiento bajo (10-30%)	3
	Crecimiento medio (30-60%)	4
	Crecimiento alto (>60%)	5


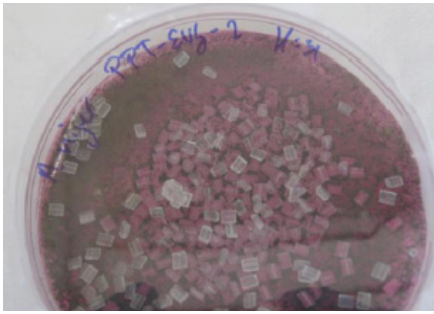
En las siguientes tablas (9-10) se muestran los resultados de resistencia fúngica de cada una de las muestras analizadas:

Tabla 9: Análisis fungicida de los tejidos tratados

REFERENCIAS	FECHAS	HONGO
		Aspergillus niger ATCC-16404
09-P00390 SCIT-PES-EUG-2 CUAD-PES-1 REFINADO	MAYO 2011	Valoración 5 → Crecimiento alto (>60%) 
09-P00390 SCIT-PP-EUG-2 CUAD-PP-1 REFINADO	MAYO 2011	Valoración 5 → Crecimiento alto (>60%) 

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

Tabla 10: Análisis fungicida de la granza

<i>REFERENCIAS</i>	<i>FECHAS</i>	<i>HONGO</i>
		Aspergillus niger ATCC-16404
09-P00390 SCIB-PETT-EUG-2 REFINADO	MAYO 2011	Valoración 5 → Crecimiento alto (>60%) 
09-P00390 SCIB-PPT-EUG-2 REFINADO	MAYO 2011	Valoración 5 → Crecimiento alto (>60%) 

IMPREGNACIÓN CON EL DISPERSE RED 167: ANÁLISIS DE COLOR

Partiendo de la selección del DR167 por su solubilidad en scCO₂ se ha analizado el color resultante de cada clase de tejido; PES, PP y CO, con el fin de determinar la capacidad de retención del colorante en función de la concentración de colorante (Tabla 1).

En primer lugar se ha realizado la medida de la reflectancia de cada una de las muestras impregnadas. Se representan las reflectancias de todas las muestras analizadas en un mismo gráfico (Figura 1-3), y se observa es que hay procesos en que la coloración más intensa de lo que se esperaba. El proceso 1, no se encuentra siempre por debajo de las curvas de reflectancia del resto de muestras. Los procesos 4, 5, 6 son repeticiones de las mismas condiciones con el fin de comprobar la reproducibilidad. Para cada sustrato se escoge representar y realizar los cálculos con aquellas muestras cuyas reflectancias se encuentran por encima de la concentración relativa de la muestra 1. En el diagrama cromático de las muestras de PES, todas las muestras representadas se encuentran en regiones de mayor claridad y menor croma que la muestra 1 (Figura 1). En diagrama cromático de las muestras de PP las muestras 1, 2 y 3 son menos cromáticas

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

que las que se representan junto a ellas con menor concentración de colorante (Figura 2). Para las muestras de Co el fenómeno de la desviación del tono con el descenso de la concentración de colorante es muy pronunciado (Figura 3), y hay una tendencia clara de las muestras con menor concentración de colorante hacia regiones de mayor claridad y menor saturación.

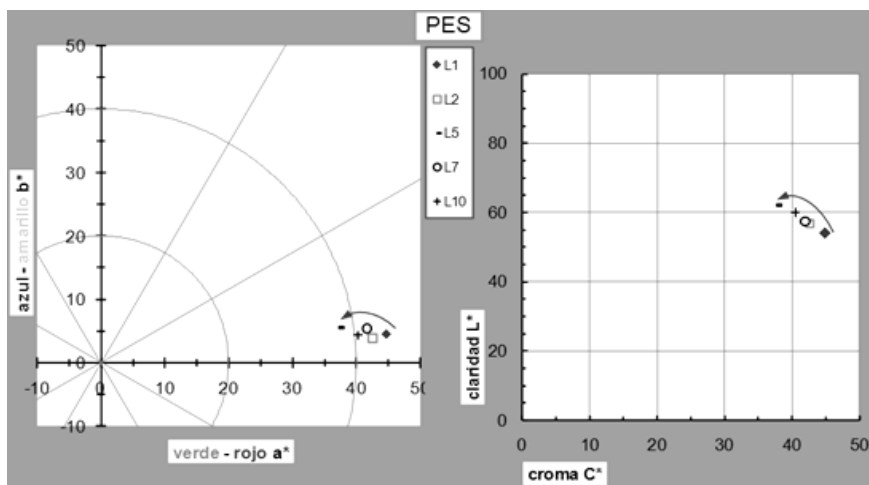


Figura 1. Arriba: Reflectancia para las muestras de PES impregnadas con diferentes procesos después de lavarlas (1L-10L). Debajo: Diagramas cromáticos de las muestras de PES seleccionadas después de lavarlas 1L, 2L, 5L, 7L y 10L.

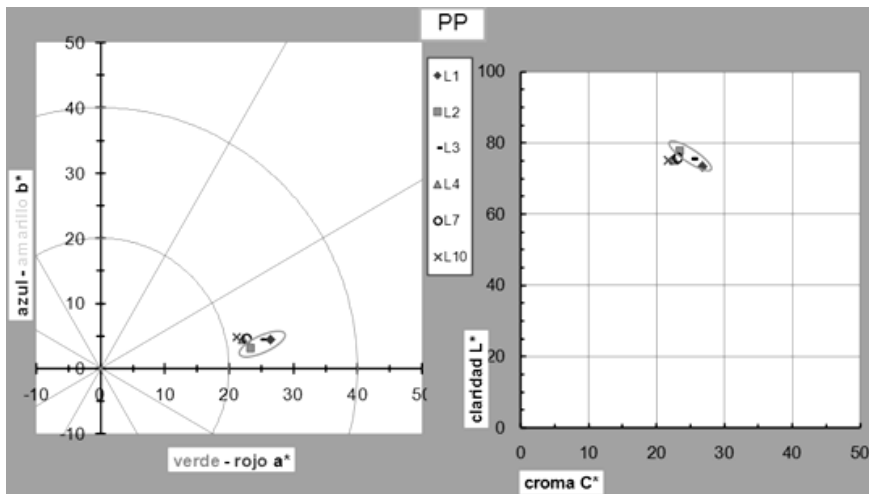


Figura 2. Arriba: Reflectancia para las muestras de PP impregnadas con diferentes procesos después de lavarlas (1L-10L). Debajo: Diagramas cromáticos de las muestras de PP seleccionadas después de lavarlas 1L, 2L, 3L, 4L, 7L y 10L.

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

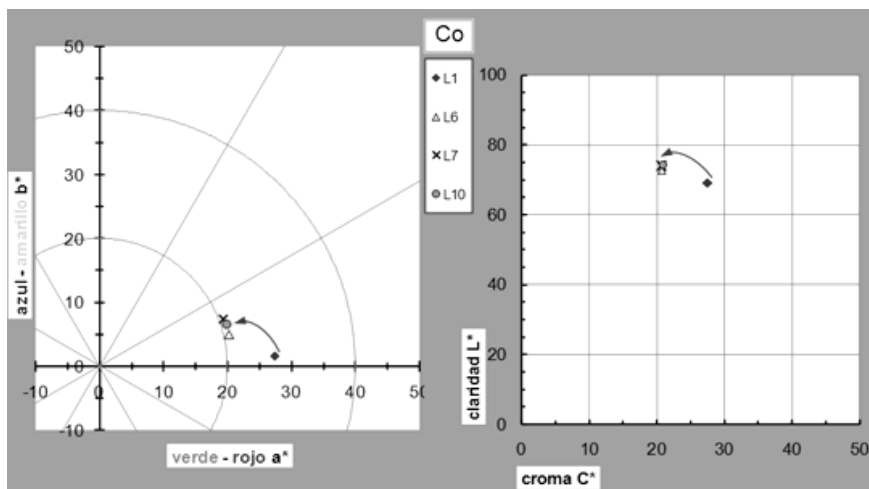


Figura 3. Arriba: Reflectancia para las muestras de PP impregnadas con diferentes procesos después de lavarlas (1L-10L). Debajo: Diagramas cromáticos de las muestras de PP seleccionadas después de lavarlas 1L, 6L, 7L, y 10L.

Conclusiones

Realizando el análisis de la actividad antimicrobiana a partir de los valores de las tablas 2-5, se concluye que el paso del tiempo no influye en el cambio de la actividad antimicrobiana de las muestras analizadas. Por otra parte, ninguna de las muestras ha tenido actividad antimicrobiana frente a la *Escherichia coli* y la *Pseudomonas aeruginosa*.

No se han conseguidos buenos resultados en la inhibición del crecimiento de hongos sobre las muestras de granza impregnadas con eugenol o aceite de orégano. El crecimiento fue mayor del 60% en todos los casos por lo que estas esencias no son adecuadas para este efecto.

En cuanto al rendimiento de las tinturas con el colorante DR167: Hay casos en los que el incremento de la cantidad de colorante no supone un incremento de la intensidad en la tintura al final del proceso. Por lo tanto se pueden obtener intensidades muy buenas con bajas concentraciones de colorante. En todos los casos se pone un tanto en duda la reproducibilidad del proceso con las diferencias encontradas entre el proceso 4 y los 5 y 6. se comprueba que el mismo colorante, tiene un rendimiento óptico superior en el sustrato del PES, ya que: $(K/S)_{PES} > (K/S)_{Co} > (K/S)_{PP}$. También se observa que hay ligeras desviaciones en cuanto a la forma de las curvas, pero el máximo está muy cercano entre las 3. Esto implica que no se ha modificado la estructura del colorante, a menos de forma significativa, pero si hay diferencias importantes de intensidad en los picos.

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

Referencias

1. V.F. Cabral, W.L.F. Santos, E.C. Muniza, A.F. Rubira, L. Cardozo-Filho. «Correlation of dye solubility in supercritical carbon dioxide» *J. of Supercritical Fluids* 40 163–169. 2007.
2. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer: «Past, present and future of supercritical fluid dyeing technology –an overview». *Rev. Prog. Color*, 32, 88-101. 2002.
3. A. S. Ozcan, A. Ozcan: «Measurement and correlation of solubility of Acid Red 57 in supercritical carbon dioxide by ion-pairing with hexadecyltrimethylammonium bromide». *Journal of Supercritical Fluids*, 37, 23–28.2006
4. Gerardo A. Montero, Carl B. Smith, Walter A. Hendrix, and Donald L. Butcher. «Supercritical Fluid Technology in Textile Processing: An Overview» *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4806-4812. 2000.
5. Cegarra, J., P.Puente y J. Valdeperas; fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles» Universidad Politécnica de Barcelona. 1981.
6. E Bacha,E Cleve, J Schüttken, E Schollmeyer, and J W Rucker. «Correlation of solubility data of azo disperse dyes with the dye uptake of poly(ethylene terephthalate) fibres in supercritical carbon dioxide» *Color. Technol.*, Web ref: 20010103, 117. 2001.
7. Bjorn Wagner, Cornelia B. Kautz, Gerhard M. Schneider. «Investigations on the solubility of anthraquinone dyes in supercritical carbon

dioxide by a flow method» *Fluid Phase Equilibria* 158–160_707–712. 1999.

8. Thomas P Nevell et al: «Cellulosics Dyeing» Edited by John Shore. ISBN 0901956686. The society of dyers and colourists. 1995

9. Pier Luigi Beltrame et al: «Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide» *Dyes and Pigments*, Vol. 39, No. 4, pp. 335-340, 1998.

10. Shingo Maeda, Setsuaki Hongyou, Katsushi Kunitou and Kenji Mishima. «Dyeing Cellulose Fibers with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide». *Textile Res. J*72(3) 240-244. 2002.

11. A. Schmidt*, E. Bach, E. Schollmeyer. «The dyeing of natural fibres with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide» *Dyes and Pigments* 56. 27–35. 2003.

12. M. van der Kraan, M.V. Fernandez Cid, G.F. Woerlee, W.J.T. Veugelers, G.J. Witkamp. «Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes». *J. of Supercritical Fluids* 40. 470–476. 2007.

13. M.V. Fernandez Cid, J. van Spronsen, M. van der Kraan, W.J.T. Veugelers, G.F. Woerlee, G.J. Witkamp. «A significant approach to dye cotton in supercritical carbon dioxide with fluorotriazine reactive dyes». *J. of Supercritical Fluids* 40.477–484. 2007.

14. M.V. Fernandez Cid, K.N. Gerstner, J. van Spronsen, M. van der Kraan, W.J.T. Veugelers, G.F. Woerlee and G.J. Witkamp. «Novel Process to Enhance the Dyeability of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide». *Textile Res. J* 77(1): 38–46. 2007.

Impregnación en CO₂ supercrítico de diferentes sustratos poliméricos, como alternativa a los tratamientos textiles, comúnmente empleados en el Mediterráneo

15. Andreas Schmidt, Elke Bach and Eckhard Schollmeyer. «Damage to Natural and Synthetic Fibers Treated in Supercritical Carbon Dioxide at 300 bar and Temperatures up to 160°C». Textile. Res. J72(11). 1023-1032. 2002.
16. A.S. Oxan, A.A. Clifford», K D Bartle», P J Broadbent and D.M.Lewis. «Dyeing of modified cotton fibres with disperse dyes from supercritical carbon dioxide». JSDC. V144. 169-173. 1998
17. A. S. Ozcan, a A. A. Clifford, a* K. D. Bartle a & D. M. Lewis «Dyeing of Cotton Fibres with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide». Dyes and Pigments, Vol. 36, No. 2, pp. 103-110, 1998.
18. Wen F. Sye, Li C. Lu, Jia W. Tai, Cheng I. Wang. «Applications of chitosan beads and porous crab shell powder combined with solid-phase microextraction for detection and the removal of colour from textile wastewater». Carbohydrate Polymers Vol. 72, 550-556. 2008.

Notas

1. Departamento de Óptica Farmacología y Anatomía Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig s/n. 03690 San Vicente del Raspeig (Alicante)

e-mail: barbara.mico@ua.es

2. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy Plaza de Ferrándiz y Carbonell, s/n. 03801 Alcoy (Alicante)

e-mail: gilabert@txp.upv.es

3. Grupo de Biotecnología y Materiales Instituto Tecnológico Textil (AITEX) Plaza Emilio Sala 1, 03801 Alcoy (Alicante)

e-mail: efages@aitex.es

4. Departamento de Ingeniería y Procesos Centro tecnológico ainia. Parque tecnológico de Valencia. c/ Benjamin Franklin, 5-11 E46980 Paterna

e-mail: ec Casas@ainia.es