

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL KH_2PO_4 Y LA TEMPERATURA DE CURADO EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE FIBRAS TEXTILES CON TiO_2

ANDRÉS FELIPE GARAVITO ORTIZ

DANIELA SANABRIA BARRERA



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA

2016

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL KH_2PO_4 Y LA TEMPERATURA DE
CURADO EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE FIBRAS TEXTILES CON TiO_2

ANDRÉS FELIPE GARAVITO ORTIZ

DANIELA SANABRIA BARRERA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero
Químico

DIRECTORA

Prof. LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA

Ingeniería Química, M. Sc., PhD

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA

2016

Dios es mi mentor, quien me dio la inteligencia, conocimiento y energías para poder culminar esta etapa final de mi formación como profesional, este triunfo tiene su sello y su acompañamiento, te doy las gracias Padre celestial por todo lo que me has dado durante estos años.

Dedicado a:

Mis padres Nicolás y Gladys, que son mi mayor motivo para seguir adelante, por guiarme con sus sabios consejos, por el amor y apoyo incondicional que me han brindado.

Juan Nicolás, que siempre ha estado apoyándome y alentándome, e inspirándome para ser un mejor profesional y es quien despierta mi niño interior manteniendo mi alma joven cuando hablamos de videojuegos, comics y películas.

Mis tías porque siempre estuvieron ahí apoyándome, ayudándome y por el cariño que me brindaron.

Mi perrito Manuel, que es mi hermano, quien me acompañó y me alentó, para que siempre siguiera adelante, porque a pesar de los momentos difíciles siempre buscó algún motivo para reírnos.

Dani por ser mi compañera de proyecto, porque me ayudaste a superar los altos y bajos, gracias por compartir conmigo los manjares que preparabas, tus conocimientos y alegría, hiciste que la investigación fuera dinámica y divertida, me brindaste tu apoyo, comprensión y paciencia.

A todos mis compañeros por compartir los momentos que viví durante esta etapa y por todas las cosas que aprendí de cada uno de ustedes.

Andrés Felipe Garavito Ortiz

Hoy me siento inmensamente agradecida con DIOS, quien siempre tendrá el crédito de mis triunfos, por darme inteligencia, sabiduría y fortaleza para el alcance de los anhelos que tenemos en el corazón, como lo es esta etapa profesional que hoy termina. Gracias a Él, cada obstáculo tan solo fue una razón más para seguir luchando.

También ofrezco mis agradecimientos:

A mis padres Tito y Ana por su esfuerzo, dedicación y la confianza que depositaron en mí para alcanzar este logro académico, ellos han sido y seguirán siendo la motivación más grande que tendré en la vida para superarme y seguir adelante, creciendo en el ámbito profesional sin dejar de lado la humildad y sencillez que caracteriza a las personas de éxito.

A mis hermanas Aleja, Tita y Vale porque siempre han estado acompañándome en las metas que me propongo, han sido una voz de aliento para seguir adelante y nunca rendirme.

A Pipe por escogerme como compañera de proyecto, y aventurarse en este viaje de aprendizaje, esfuerzo y dedicación que acarrea la investigación. Gracias por explicarme, escucharme, por los intercambios de ideas, los aportes, por la paciencia pero sobre todo, por soportarme.

A mi hermosa amiga Luz Dary, a quien admiro y quiero muchísimo. Sin duda alguna fue un apoyo grande en esta carrera. Y a todos mis compañeros de carrera, por los momentos y las vivencias compartidas.

Esto no es el final de una etapa sino el comienzo de grandes cosas por venir.

Daniela Sanabria Barrera

AGRADECIMIENTOS

A la profe Luz Marina, por dirigir y darnos la oportunidad de trabajar en este proyecto de investigación, con sus sabios consejos y valiosos aportes, por el apoyo y la confianza brindada.

Al doctor Fernando Martínez, Hernando Guerrero y a la profesora Tulia Rivera por sus asesorías.

Al CICAT y a sus integrantes, en especial a Sergio, Andrés, Diana, Iván, Jefferson, Damián, Daniel, Esteban, Yela y Mónica por la compañía y apoyo que nos brindaron.

A la Universidad Industrial de Santander y su comunidad por permitirnos ingresar a sus aulas donde aprendimos y forjamos los conocimientos y valores que hoy hacen de nosotros unos profesionales de principios y dispuestos a seguir aprendiendo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO.....	17
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	23
2.1. Materiales y Reactivos	24
2.2. Funcionalización de las fibras – textiles	24
2.2.1. Modificación de las telas	24
2.2.2. Inmovilización del TiO ₂ sobre las telas.....	25
2.3. Evaluación de la Actividad Fotocatalítica	26
2.3.1. Preparación de Solución Acuosa de Orange II.....	26
2.3.2. Reacción de Fotodegradación.....	26
2.3.3. Estabilidad de los textiles funcionalizados.....	27
2.4. Caracterización de los textiles	27
2.4.1. Espectroscopía Infrarrojo con Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR)	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1. Degradación de Orange II en solución acuosa.....	29
3.2. Evaluación de la Estabilidad.....	35
3.3. Caracterización de las Fibras textiles	38
3.3.1. Espectroscopía Infrarrojo con Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR)	38
4. CONCLUSIONES.....	43
5. RECOMENDACIONES	44
6. REFERENCIAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	50
ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo del proceso fotocatalítico en la superficie del TiO_2 , bajo radiación UV en presencia de Agua y Oxígeno.	18
Figura 2. Estructura química del ácido succínico	20
Figura 3. Esquema de la reacción de esterificación entre la celulosa del textil y el espaciador, y unión de TiO_2 a la tela mediante interacciones electrostáticas.....	20
Figura 4. Esquema de la metodología desarrollada.....	23
Figura 5. Espectro UV- Vis de la tela A (4% w/w KH_2PO_4 y curada a 120°C) respecto al tiempo.....	30
Figura 6. Curvas de degradación de Orange II, por las telas A (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C), D (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 150°C), G (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C). Primer uso.	31
Figura 7. Curvas de degradación de Orange II, por las telas B (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C), E (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 150°C), H (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C). Primer uso.	31
Figura 8. Curvas de degradación de Orange II, por las telas C (10% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) F (10% w/w de KH_2PO_4 y curada a 150°C) I (10% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C). Primer uso	32
Figura 9. Curvas de degradación de Orange II, por las telas TiO_2 -Slurry, Cruda, funcionalizada en oscuridad. Primer uso.	33
Figura 10. Curvas de degradación de Orange II, para la tela A (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) durante 7 ciclos de uso.	35
Figura 11. Curvas de degradación de Orange II, para la tela B (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) durante 7 ciclos de uso.	35
Figura 12. Curvas de degradación de Orange II, para la tela G (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C) durante 7 ciclos de uso	36
Figura 13. Curvas de degradación de Orange II, para la tela TiO_2 -Slurry durante 3 ciclos de uso.	37
Figura 14. Espectros IR para Tela Cruda (sin modificar), Tela A (modificada a 4% w/w de KH_2PO_4 y Temperatura de Curado 120°C) y una muestra de 100% Algodón.....	39
Figura 15. IR para la tela cruda, telas A (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C), B (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) y G (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C) funcionalizadas	41
Figura 16. Curva de Calibración del Orange II	54
Figura 17. Estructura molecular del Orange II	55
Figura 18. Esquema de las tres rutas de mineralización del Orange II.	56

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Datos de Concentración de KH_2PO_4 y Temperatura de curado para el pretratamiento de los textiles donde cada letra representa una tela.....25

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A.	Curva de calibración por espectrometría de UV-vis del Orange II.....	54
ANEXO B.	Estructura Molecular del Colorante Azoico Orange II.....	55
ANEXO C.	Vía propuesta para la degradación de Orange II.....	56
ANEXO D.	Análisis ANOVA.....	57
ANEXO E.	Resultados de degradación de Orange II. Primer uso.....	58
ANEXO F.	Resultados de degradación de Orange II. Segundo uso.....	59
ANEXO G.	Resultados de degradación de Orange II. Tercer uso.....	60
ANEXO H.	Resultados de degradación de Orange II. Cuarto uso.....	61
ANEXO I.	Resultados de degradación de Orange II. Quinto uso.....	62
ANEXO J.	Resultados de degradación de Orange II. Sexto uso.....	63
ANEXO K.	Resultados de degradación de Orange II. Séptimo uso.....	64

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE KH_2PO_4 Y LA TEMPERATURA DE CURADO EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE FIBRAS TEXTILES CON TiO_2 .*

AUTORES: ANDRÉS FELIPE GARAVITO ORTIZ, DANIELA SANABRIA BARRERA.**

PALABRAS CLAVE: Fibras textiles, TiO_2 , KH_2PO_4 , temperatura de Curado, Ácido succínico, Orange II, Fotocatálisis, estabilidad, degradación.

En este trabajo, se muestra cómo las fibras textiles fueron modificados con ácido succínico como espaciador (6% w / w), variando la concentración de KH_2PO_4 en 4; 6 y 10% w / w, y la temperatura de curado en 120, 150 y 180 ° C. Las partículas de TiO_2 se inmovilizaron sobre las fibras de las telas tratadas para darles propiedades fotocatalíticas con el fin de degradar el colorante Orange II y verificar su poder de degradación a través de ciclos de uso. De la funcionalización, se encontró que la temperatura de curado es una variable influyente en la formación de enlaces éster (hecho comprobado por la técnica de FTIR-ATR) y por lo tanto en la adhesión del espaciador en la fibra textil. Sin embargo una mayor cantidad de espaciador adherido a la fibra no garantiza un mayor poder de degradación durante los ciclos de uso. De igual manera los resultados obtenidos a partir de la degradación de Orange II, por las telas funcionalizadas con el espaciador, evidenciaron que las estas tienen mayor vida útil en comparación con las telas que carecen de espaciador. También fue posible observar que las variables temperatura de curado y concentración de KH_2PO_4 no son influyentes en la degradación del colorante Orange II por las telas funcionalizadas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química
Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD.

ABSTRACT

TITLE: THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF KH_2PO_4 AND CURE TEMPERATURE ON THE FUNCTIONALIZATION OF FIBERS TEXTILES WITH TiO_2 . *

AUTHORS: ANDRÉS FELIPE GARAVITO ORTIZ, DANIELA SANABRIA BARRERA.**

KEY WORDS: textile fibers, TiO_2 , KH_2PO_4 , cure temperature, succinic acid, Orange II, photocatalysis, stability, degradation.

In this work, it's shown how textile fibers were modified with succinic acid as spacer (6% w / w), by varying the concentration of KH_2PO_4 in 4; 6 and 10% w / w, and the cure temperature in 120, 150 and 180 ° C. The TiO_2 particles were immobilized on the fibers of treated fabrics to give them photocatalytic properties in order to degrade the Orange II dye, and then, verify it's degradation power through use cycles. Of Functionalization was found that the curing temperature is an influential variable in the formation of ester bonds, checking by FTIR-ATR and thus the adhesion of the spacer textile fiber. However, a greater amount of spacer attached to the fiber does not guarantee a higher degradation power during the use cycles. Similarly, the results obtained from the degradation of Orange II, by fabrics functionalized spacer, showed that these have longer life compared with fabrics, which lack spacer. It was also possible to observe that the variables cure temperature and concentration of KH_2PO_4 are not influential in the Orange II dye degradation by the functionalized fabrics.

* Degree Project

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department.
Advisor: Luz Marina Ballesteros Rueda, PhD.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental debido a la actividad humana se está incrementando día a día a causa del aumento de la población, industrialización y urbanización. La cantidad de contaminantes producidos se han convertido en un problema medioambiental de gran importancia, por lo que resulta necesario el desarrollo de tecnologías que puedan ser aplicables a la eliminación de compuestos sintéticos procedentes de las industrias agroquímica, petroquímica y aguas de desecho generadas por la industria textil y las grandes urbes. [1]

Los primeros contaminantes que se identifican en las aguas residuales son los colorantes utilizados en tratamientos textiles y en la industria del cuero. Más de la mitad de estos colorantes poseen enlaces azoicos, y no son biodegradables. Estos enlaces bajo condiciones reductoras pueden formar aminas, algunas de estas se han demostrado que son cancerígenas y mutagénicas. [2]

Una posible alternativa para la degradación de estos colorantes es la fotocatalisis heterogénea, la cual se ha estado estudiando en muchas aplicaciones entre ellas el desarrollo de textiles con propiedades bactericidas y de degradación inmovilizando TiO_2 en sus fibras. Dicha degradación se da mediante la acción de radicales libres generados por las reacciones de óxido reducción en la superficie del fotocatalizador bajo el efecto de la luz ultravioleta. Sin embargo estos radicales pueden generar daños en las fibras, causando un desprendimiento de TiO_2 a través de los ciclos de uso. [3]

Estudios previos han sugerido variar la composición del textil y utilizar un tipo de ligante que adhiera fuertemente el fotocatalizador al textil y proteja las fibras del mismo de la acción de los radicales generados. [4]. Además investigaciones recientes realizadas en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) demuestran que usar textiles 100% algodón junto a un espaciador por medio de una reacción de esterificación en presencia de un catalizador (KH_2PO_4) incrementa la adhesión estable del TiO_2 , disminuye los aglomerados del semiconductor y mantiene la degradación constante de microorganismos en procesos de desinfección durante 21 usos. [5] Sin embargo, se requiere mejorar la adhesión estable de TiO_2 al textil para que el fotocatalizador no se pierda con los usos y lograr mayor durabilidad de las telas¹.

Es por esta razón que este trabajo tiene como objetivo principal examinar la influencia de la concentración del KH_2PO_4 y la temperatura de curado en la funcionalización de textiles con TiO_2 , para lograr telas con alta capacidad de degradación del colorante Orange II y mayor vida útil a través de los usos, contribuyendo así con el desarrollo de nuevos materiales en pro de mitigar el impacto ambiental.

¹ La estabilidad se considera la capacidad que adquieren los textiles para mantener sus propiedades de autodesinfección y autolimpieza mediante la evaluación fotocatalítica a través de sus usos.

1. MARCO TEÓRICO

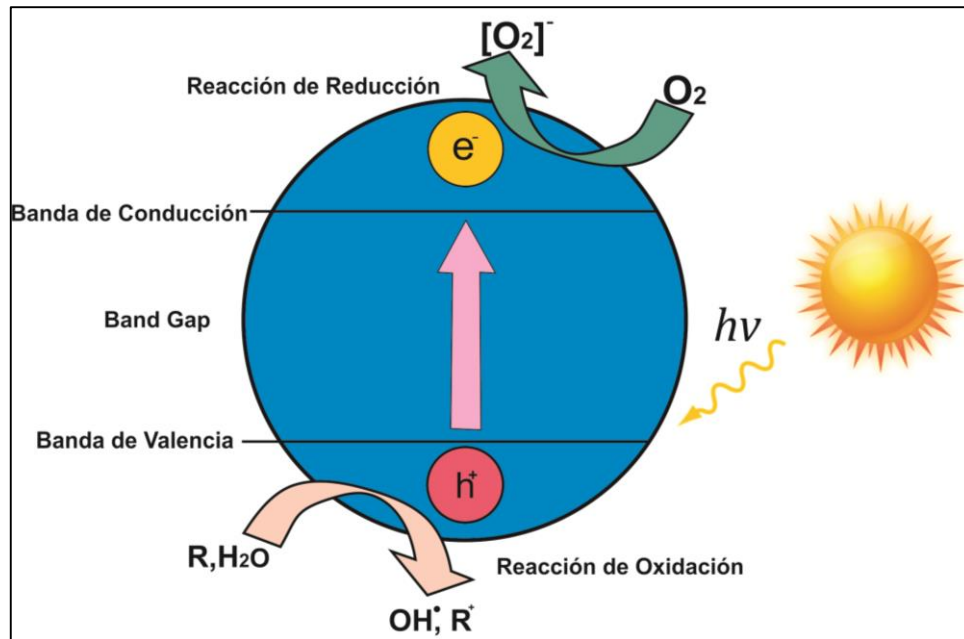
La fotocatalisis se define como la reacción catalítica que implica la absorción de energía radiante (luz UV o visible) por medio de un sustrato (generalmente es un semiconductor de banda ancha), implicando la excitación directa del semiconductor, de manera que éste absorba los fotones contribuyendo a la formación de especies altamente oxidantes [6] como los radicales hidroxilo, superóxido y peróxido, capaces de mineralizar moléculas orgánicas e inactivar microorganismos. [7, 8, 9]

El dióxido de titanio TiO_2 es el semiconductor más utilizado y estudiado en procesos de fotocatalisis para la degradación de contaminantes orgánicos del agua y aire debido a su estabilidad química y térmica, alta actividad catalítica, alto potencial oxidativo, bajo costo, fácil producción y muy baja toxicidad. [10,11] Sin embargo tiene un band gap (ancho de banda) de 3,2 eV que limita el uso del TiO_2 debido a que solamente puede ser activado con radiación proveniente del espectro UV. Por tanto se está desaprovechando un gran porcentaje de la radiación solar, ya que la mayoría de luz solar se encuentra en el espectro visible y solo un 3-5% de esta luz es UV. [12]

En la **Figura 1** se muestra el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas el cual consiste en la excitación del semiconductor por medio de la absorción de radiación con una energía ($h\nu$) que es igual o mayor que la energía del band gap (E_g). Esto resulta en la promoción de un electrón (e_{bv}^-) desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) del TiO_2 , dejando una vacante de carga positiva en la banda de valencia (h_{bv}^+) (Ec.1). [13]

Las cargas fotogeneradas pueden cambiar de lugar a través de la superficie del semiconductor, originando reacciones de óxido-reducción.

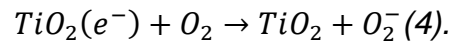
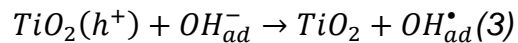
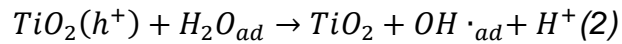
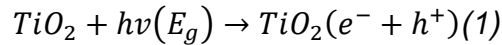
Figura 1. Mecanismo del proceso fotocatalítico en la superficie del TiO_2 , bajo radiación UV en presencia de Agua y Oxígeno.



Fuente: CORREA, Juan y AGUIRRE, Cristian. Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Pereira 2014. Tesis de grado (Química Industrial). Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. [18]

Los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de fotooxidación mientras que los electrones de la (BC) dan lugar a reacciones de foto-reducción. Los huecos reaccionan con el Agua (Ec.2) [14] o con los iones hidroxilo (OH^-) adsorbidos (Ec. 3), generando radicales hidroxilo (OH^*), los cuales se encargan de los procesos de oxidación. [15, 16]. Por otro lado los electrones(e^-) reaccionan con el oxígeno

molecular absorbido para generar el radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$), el cual también puede actuar en la oxidación de materia orgánica y de bacterias (Ec 4). [17, 18]

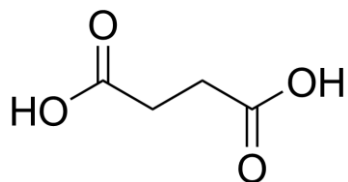


Actualmente en la producción de telas con propiedades fotocatalíticas el pretratamiento del textil se lleva a cabo con un espaciador. Esto con la finalidad de adherir el semiconductor a las fibras y proteger la tela ante la acción de los radicales libres generados en la fotorreacción, garantizando de esta manera más vida útil en los textiles.

Meilert, et al. [3] fijaron TiO_2 P-25 degussa sobre fibras de algodón crudo utilizando tres espaciadores todos ácidos carboxílicos (ácido succínico, ácidopropanotricarboxílico, 1, 2, 3, 4 ácido .butanotetracarboxílico) obtuvieron textiles con propiedades fotocatalíticas para degradar manchas de vino, café y maquillaje. Estos autores reportaron que durante los ciclos de fotoactividad donde el textil se expuso a irradiación no se presentó degradación de las fibras de algodón por las especies oxidativas formadas, esto se debió en gran medida al uso de espaciadores. También observaron que la cantidad de espaciador adherido a las fibras de algodón aumenta con la temperatura de curado².

²Temperatura a la cual se lleva a cabo una reacción química con el fin de generar enlaces más fuertes, resistentes y estables.

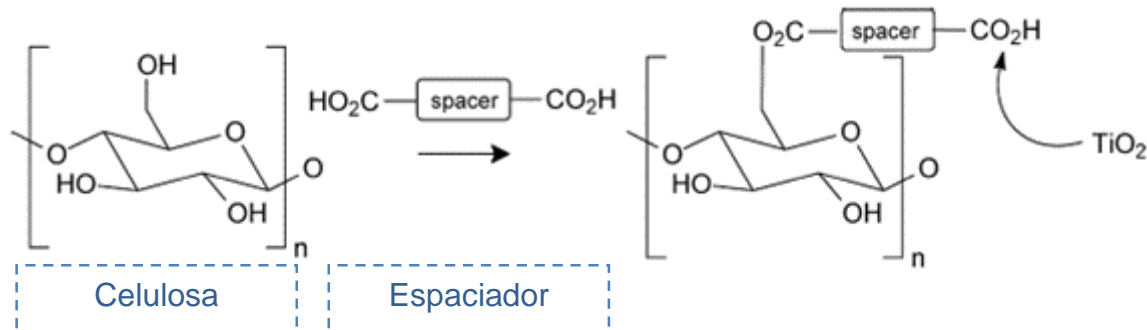
Figura 2. Estructura química del ácido succínico



Yuranova & Karmakar han demostrado que el Ácido Succínico es un buen espaciador debido a su alta estabilidad térmica, esta es necesaria ya que se utilizan temperaturas de hasta 200°C durante la unión del espaciador al textil, además presenta una buena resistencia a los radicales o especies oxidantes generadas durante la actividad fotocatalítica del semiconductor. [4, 19]

En la **Figura 2** se evidencia que el ácido succínico posee dos grupos carboxílicos en sus extremos para con el primer grupo ser capaz de adherirse al algodón mediante reacciones de esterificación (enlaces tipo Éster covalente) y con el segundo unirse al TiO₂. [3]

Figura 3. Esquema de la reacción de esterificación entre la celulosa del textil y el espaciador, y unión de TiO₂ a la tela mediante interacciones electrostáticas.



Fuente: K.T. Meilert, D. Laubb, J. Kiwi. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 237 (2005) 101-108 [3]

La esterificación se da generalmente entre un alcohol de cadena corta y un ácido carboxílico en presencia de un ácido inorgánico como catalizador. [20] .Este proceso también se puede realizar usando celulosa en lugar de un alcohol como lo muestra la **Figura 3** ya que la celulosa es un polisacárido que posee gran cantidad de grupos hidroxilo (-OH). De esta manera se dan reacciones de esterificación entre un grupo carboxílico del ácido succínico y un grupo hidroxilo de la celulosa en presencia de un catalizador que inicialmente es una sal KH_2PO_4 la cual se disocia en un catión (K^+) y en un anión (H_2PO_4^-), este último es el ácido inorgánico que ayuda a promover la formación de enlaces tipo éster covalentes, los cuales son sellados junto con un proceso de curado, de esta manera se enlaza el espaciador a la fibra. Yuranova & Meilert sugieren que la cantidad de espaciador adherido a textiles de algodón aumenta con la temperatura de curado. [3,4]

En argumentos termodinámicos, una mayor temperatura de curado debe representar una mayor carga de espaciador adherido a la fibra puesto que esta desplaza el equilibrio hacia los ésteres. Sin embargo esta carga no se da de forma selectiva debido a que ambos grupos carboxílicos del espaciador pueden formar ésteres. [21, 22]

Una vez el espaciador se adhiere al textil, el grupo carboxílico libre se une al ion metálico (Ti^{+4}) del TiO_2 formando un enlace metal-carboxilato. Se sabe que los grupos carboxílicos se unen de manera eficiente al TiO_2 por fuertes interacciones electrostáticas. [4]

Estudios recientes se han realizado en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) con el fin de funcionalizar textiles con TiO_2 dándole propiedades antimicrobianas y de auto limpieza. Sin embargo, uno de los problemas más

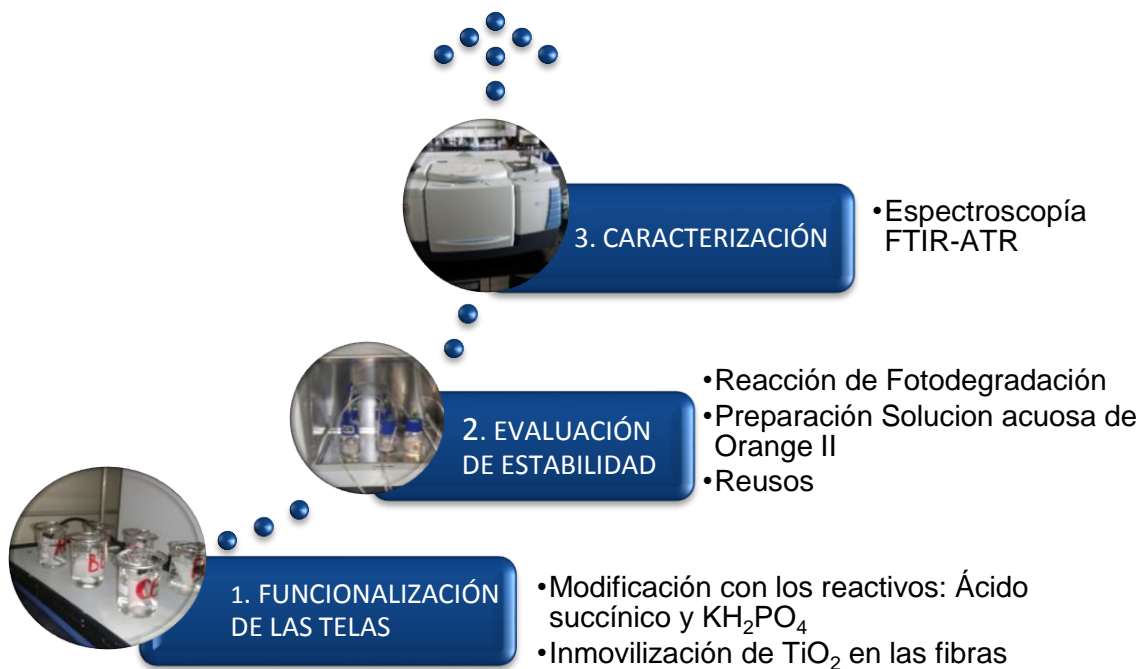
importantes que se ha tratado de resolver es el desprendimiento del TiO_2 debido a los ciclos de uso y al lavado de los textiles. [5]

Yuranova, et al. [4] utilizaron dos pretratamientos distintos (RF-plasma, UV al vacío) en textiles sintéticos de poliéster y lana-poliamida con el fin de inmovilizar TiO_2 P-25 degussa en sus fibras, dándole a estos textiles propiedades fotocatalíticas y de autolimpieza en la degradación de manchas de vino tinto y café. Además adhirieron TiO_2 a fibras de algodón crudo utilizando tres espaciadores y una preparación sol-gel de TiO_2 - SiO_2 , dándole a estas fibras las mismas propiedades de los textiles sintéticos, sin que estas sufrieran daño debido a las especies oxidativas liberadas por la acción del TiO_2 . También reportaron que las fibras de algodón que fueron recubiertas con la capa de TiO_2 - SiO_2 no mostraron cambio alguno durante los ciclos de degradación de manchas de vino tinto inducidos por luz solar, aunque si presentaban aglomeraciones irregulares de TiO_2 - SiO_2 en su superficie. Estos autores observaron, que no siempre una temperatura de curado más alta da una mayor carga de TiO_2 en las fibras pretratadas con espaciadores.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para examinar la influencia de la concentración del catalizador KH_2PO_4 en la reacción de esterificación y la temperatura de curado en la funcionalización de fibras textiles con TiO_2 , así como también el desarrollo de pruebas de degradación de Orange II utilizando las telas modificadas bajo radiación solar simulada en medio acuoso. La metodología seguida se muestra en la **Figura 4**.

Figura 4. Esquema de la metodología desarrollada.



2.1. Materiales y Reactivos

Los textiles usados fueron hechos con fibra de algodón crudo Fabricato Tejicondor (distribuidor raturbay Bucaramanga) .Para la funcionalización de las muestras se modificaron las telas con ácido succínico ($\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2$ Panreac Síntesis), como catalizador en la reacción de esterificación se empleó KH_2PO_4 (fosfato diácido de potasio Merck) y para la inmovilización del semiconductor en los textiles se usó TiO_2 dióxido de titanio P-25 degussa. El compuesto orgánico a degradar fue el Orange II certified. Los experimentos se realizaron con agua desionizada.

2.2. Funcionalización de las fibras – textiles

2.2.1. Modificación de las telas

Muestras de tela cruda de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, fueron sumergidas en soluciones acuosa de ácido succínico al 6% w/w en presencia de KH_2PO_4 a diferentes concentraciones de 4; 6 y 10 % w/w por 1 h en agitación constante (440 rpm) y a temperatura ambiente.

En la **Tabla 1** se encuentran las condiciones de concentración de KH_2PO_4 y Temperaturas utilizadas para la modificación de cada tela. Luego los textiles, fueron secados en un horno (INDUSTRIAS MEDICAS PAFFOR) a $90 \pm 2^\circ\text{C}$ por 3 min (para facilitar después el curado) y finalmente se les realizó un curado a diferentes temperaturas de: 120, 150 y 180°C en una mufla (THERMOLYNE) por 2 min. Se toma como punto medio la temperatura de curado de 150°C registrada en la investigación de Álvarez & Polo. [5]

Tabla 1. Datos de Concentración de KH_2PO_4 y Temperatura de curado para el pretratamiento de los textiles donde cada letra representa una tela.

Temperatura de curado [°C]	Concentración KH_2PO_4 [%w/w]		
	4	6	10
120	A	B	C
150	D	E	F
180	G	H	I

2.2.2. Inmovilización del TiO_2 sobre las telas

Se preparó una suspensión con 5 g de TiO_2 P-25 Degussa en 1L de agua desionizada. Las telas modificadas fueron llevadas a la suspensión de TiO_2 – agua, precalentada a una temperatura $75 \pm 2^\circ\text{C}$ y puestas en constante agitación por 30 min a 440 rpm. Como muestra de control se realizó la inmersión de una tela sin modificar en suspensión de TiO_2 [5 g/L] bajo agitación a 440 rpm y temperatura ambiente por 30 min, a esto se le denomina **TiO_2 – Slurry**. Después de la inmersión, los textiles fueron secados a 100°C en un horno por 15 min. Luego se les realizó un baño ultrasónico a las telas en el equipo (LC ULTRASONICS ELMA 30 Hz) por 4 min (30 Hz) con el fin de retirar las partículas de TiO_2 débilmente adheridas. Por último se secaron las telas a 60°C por 60 min.

2.3. Evaluación de la Actividad Fotocatalítica

2.3.1. Preparación de Solución Acuosa de Orange II

El Orange II, fue seleccionado como colorante modelo de los colorantes azoicos para evaluar la actividad fotocatalítica de los textiles. Se preparó una solución de colorante usando 10 mg Orange II en 1L de agua desionizada.

2.3.2. Reacción de Fotodegradación

Muestras de textiles funcionalizados de 3X3 cm² fueron sumergidas en frascos de borosilicato (65 mL) con una solución acuosa de 10 ppm de Orange II, en agitación constante a 400 rpm, simulando condiciones rigurosas de trabajo. Además durante seis horas fueron irradiadas a 400 W/m² en una cámara de radiación solar simulada Suntest (CPS + ATLAS que está equipada con una lámpara de Xenón que emite radiaciones entre 300 y 800 nm, correspondiendo un 7% a irradiación UV-A (300-400 nm) y con control de temperatura). Cada 30 min, se retiraron 2 ml de solución de Orange II de los frascos para medir la absorbancia por espectrofotometría de UV-Vis en un espectrofotómetro HP 8453, ubicado en el laboratorio de preparaciones del CICAT. Este valor se convirtió en unidades de concentración [ppm] mediante la curva de calibración del Orange II [Ver **ANEXO A**] e inmediatamente se devolvió dicha cantidad al micro reactor, con el fin de mantener el volumen constante durante la reacción.

De igual manera se realizaron reacciones (pruebas) en presencia de luz solar simulada, para una tela cruda (es decir sin ningún tratamiento previo ni modificación, tal como se adquirió industrialmente), una tela tratada únicamente con TiO_2 en suspensión y en constante agitación (TiO_2 - Slurry), también se hizo una prueba en ausencia de irradiación (total oscuridad) para una tela funcionalizada al azar (sin tener en cuenta las condiciones a las cuales se modificó) con el fin de tener muestras de control y comparación.

2.3.3. Estabilidad de los textiles funcionalizados.

Con el propósito de comprobar la capacidad y la estabilidad de degradación de las telas funcionalizadas, los tres textiles que presentaron mayor degradación de Orange II en el primer uso, fueron sometidos a seis reusos. Terminado cada reuso, los textiles fueron secados a temperatura ambiente. Así mismo, la tela con TiO_2 -Slurry también fue sometida a dos reusos.

2.4. Caracterización de los textiles

Los textiles fueron caracterizados para determinar: (i) la formación de compuestos químicos en la superficie de las telas modificadas (FTIR-ATR) y (ii) la formación de Agregados de TiO_2 en la superficie de las mismas y su composición química (SEM-EDS)

2.4.1. Espectroscopía Infrarrojo con Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR)

Para la identificación de los grupos funcionales, se llevó a cabo la técnica de Espectroscopía de infrarrojo la cual permite corroborar la modificación del textil. Es así como las muestras fueron irradiadas con un haz de luz (láser de KBr) con longitud en el rango IR medio y lejano, que va desde los 80 hasta más de 5000cm⁻¹. Con el fin de que las muestras no sufrieran daño alguno, se utilizó una celda ATR (Atenuated Total Reflectance) equipada con un cristal de diamante monolítico. El equipo utilizado para la realización de las pruebas fue el Espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS50, complementado con un reflector integrado ATR, ubicado en el laboratorio 105 del CICAT en PTG. El tratamiento de los datos se hizo mediante el software OMNIC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados que se obtuvieron con la degradación del Colorante Orange II usando las telas funcionalizadas, la TiO₂-Slurry, cruda y funcionalizada en ausencia de luz, así como también la evaluación de la estabilidad de los telas mediante los reusos y finalmente la caracterización FTIR-ATR.

3.1. Degradación de Orange II en solución acuosa

La fotodegradación de Orange II realizada con las muestras de textil TiO₂-Slurry y funcionalizadas, se verificó por medio de espectros UV-Vis.

En la **Figura 5** se tomó como ejemplo los espectros UV-Vis representativos de la solución de Orange II, que muestran la absorbancia a diferentes intervalos de tiempo de reacción para la muestra de tela A en su primer uso, donde se evidencia la disminución de la absorbancia en el pico característico del Orange II ubicado en 485 nm y de los picos 230 y 310 nm característicos del benceno y el naftaleno, principales componentes del Orange II [Ver **ANEXO B**]. [25]. Esta disminución en la intensidad de los picos del Orange II, benceno y naftaleno se debe a la acción oxidativa de los radicales libres que se forman debido a la actividad fotocatalítica del TiO₂ presente en la tela bajo irradiación UV, los cuales degradan estas moléculas de manera no selectiva hasta convertirlas en CO₂ y H₂O [Ver **ANEXO C**]

A continuación se muestran las curvas de degradación del Orange II por las telas funcionalizadas, TiO_2 – Slurry, Cruda y en oscuridad.

Figura 5. Espectro UV- Vis de la tela A (4% w/w KH_2PO_4 y curada a 120°C) respecto al tiempo.

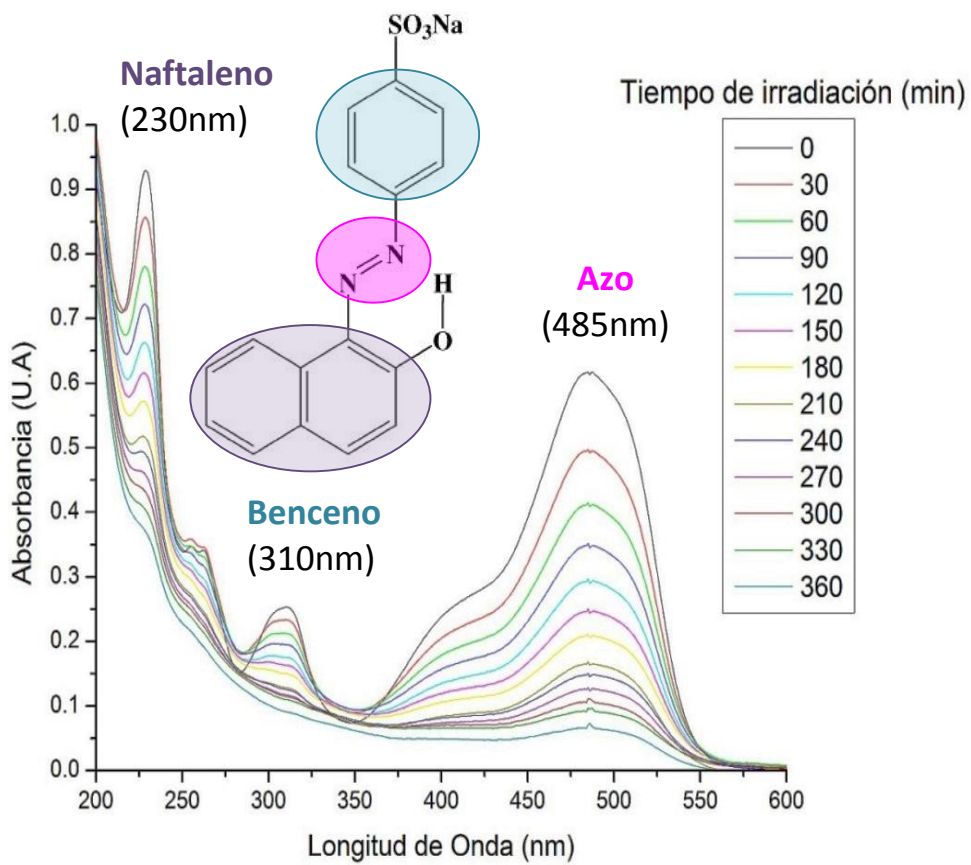


Figura 6. Curvas de degradación de Orange II, por las telas A (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C), D (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 150°C), G (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C). Primer uso.

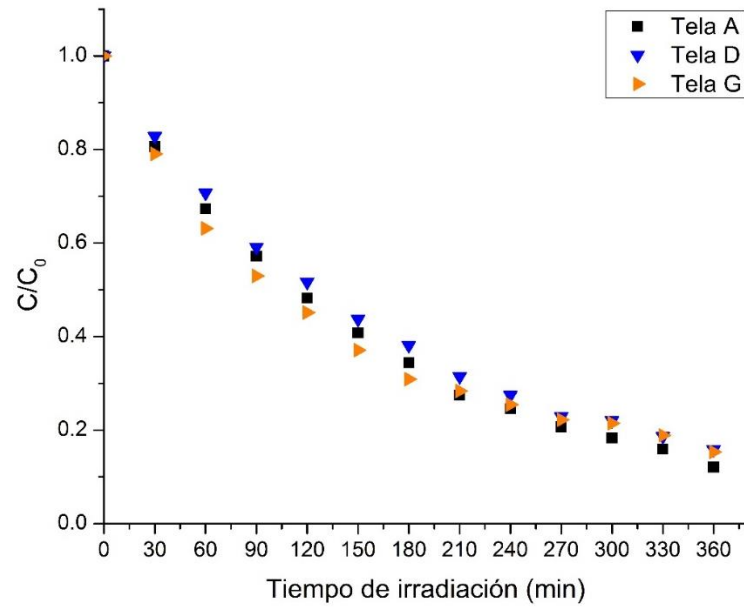


Figura 7. Curvas de degradación de Orange II, por las telas B (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C), E (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 150°C), H (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C). Primer uso.

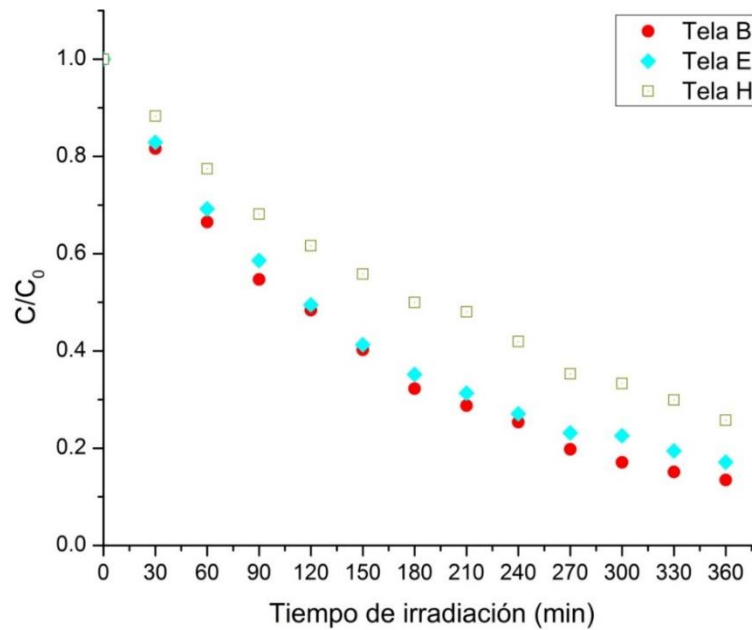
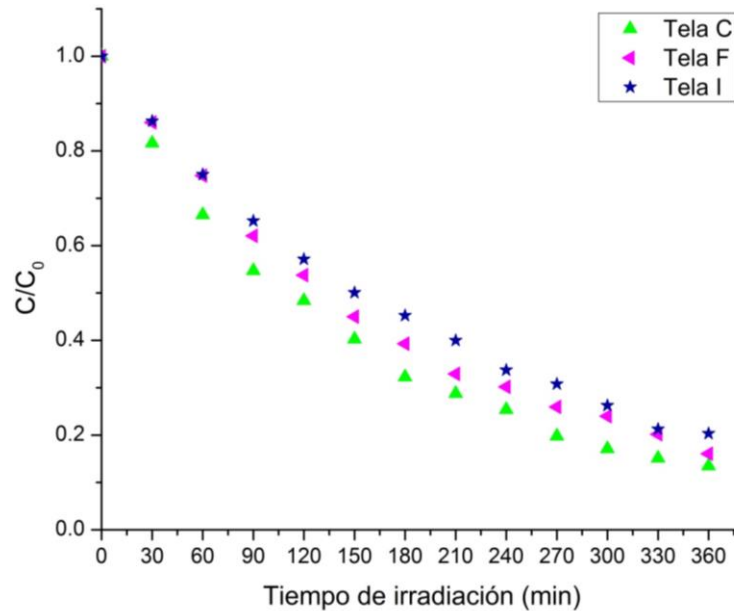


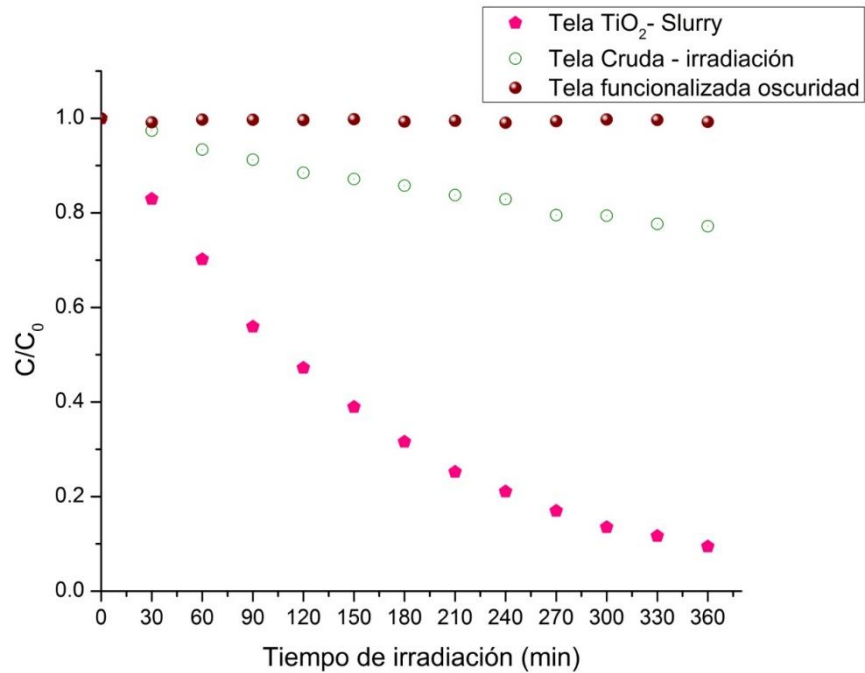
Figura 8. Curvas de degradación de Orange II, por las telas C (10% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) F (10% w/w de KH_2PO_4 y curada a 150°C) I (10% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C). Primer uso



Según la **Figura 7** y **Figura 8** el comportamiento de las curvas de degradación son similares para las telas funcionalizadas y no es posible evidenciar con facilidad la tela que mejor capacidad de degradación posee.

En el análisis ANOVA realizado para las telas funcionalizadas en su primer uso, se determinó que la variable de respuesta (degradación de Orange II) no es afectada por los factores: Concentración de KH_2PO_4 y temperatura de curado. [Ver **ANEXO D**] Ya que según la prueba de Fisher los valores de F calculados para los factores: temperatura y concentración son inferiores al valor F crítico.

Figura 9. Curvas de degradación de Orange II, por las telas TiO₂-Slurry, Cruda, funcionalizada en oscuridad. Primer uso.



También es posible apreciar en la **Figura 9** que la tela cruda presenta una aparente degradación que en teoría se debe a que en presencia de luz UV el Orange II se descompone en moléculas más sencillas de benceno y naftol, las cuales son muy tóxicas, mientras que la degradación del colorante Orange II usando telas que poseen TiO₂ inmovilizado bajo radiación UV, se da por medio de radicales libres que mineralizan la molécula de Orange II hasta convertirla en CO₂ y H₂O como se mencionó anteriormente. [26]. Por otra parte la tela funcionalizada puesta en oscuridad no presentó actividad degradativa debido a la ausencia de luz UV. El comportamiento para la tela TiO₂-Slurry durante el primer uso, muestra la mejor capacidad de degradación de colorante respecto a la demás telas, a pesar de no haber sido modificada. Se cree que esto se debe a que hay presencia de aglomerados del semiconductor en las fibras.

Con lo anterior se tomaron las telas A, B, G, y TiO₂-slurry las telas que aparentemente presentaron mejor capacidad de degradación en el primer uso, para posteriormente someterlas a reúsos y así evaluar su estabilidad.

3.2. Evaluación de la Estabilidad

Figura 10. Curvas de degradación de Orange II, para la tela A (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) durante 7 ciclos de uso.

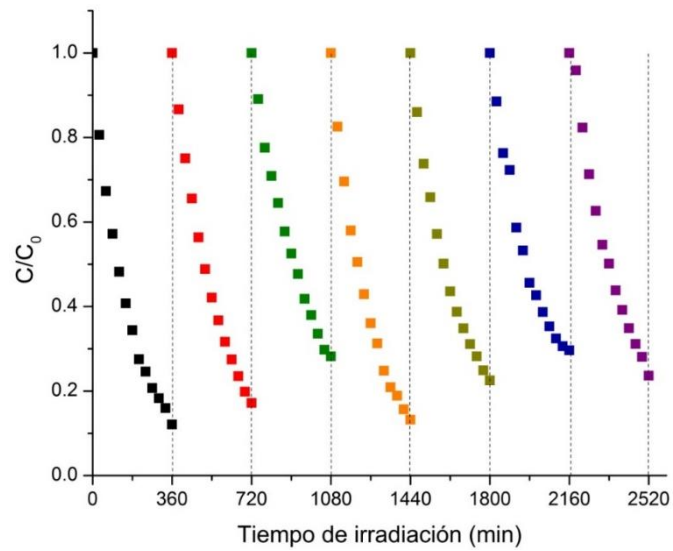


Figura 11. Curvas de degradación de Orange II, para la tela B (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) durante 7 ciclos de uso.

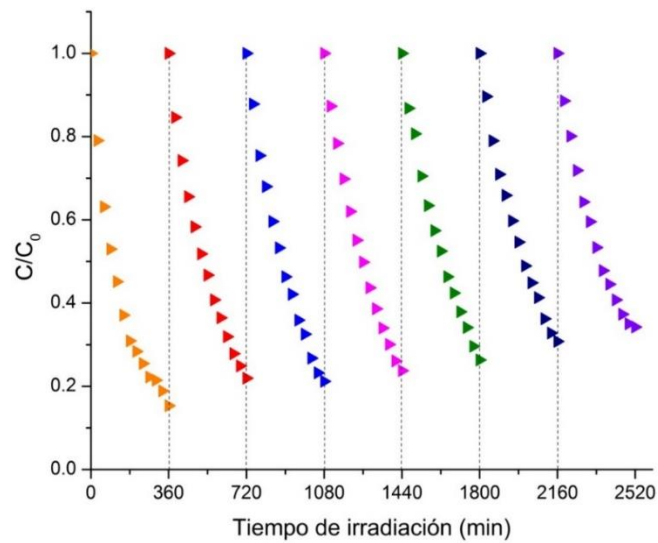
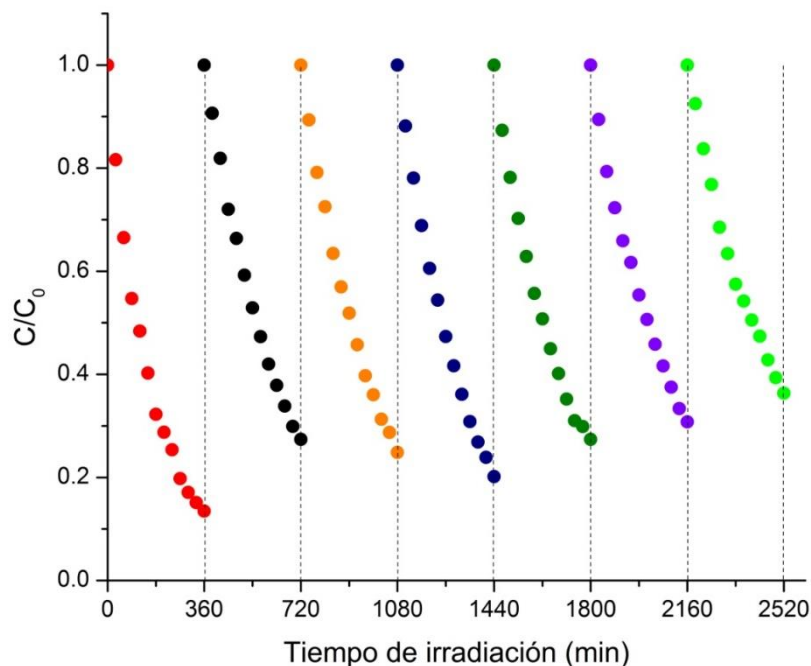


Figura 12. Curvas de degradación de Orange II, para la tela G (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C) durante 7 ciclos de uso



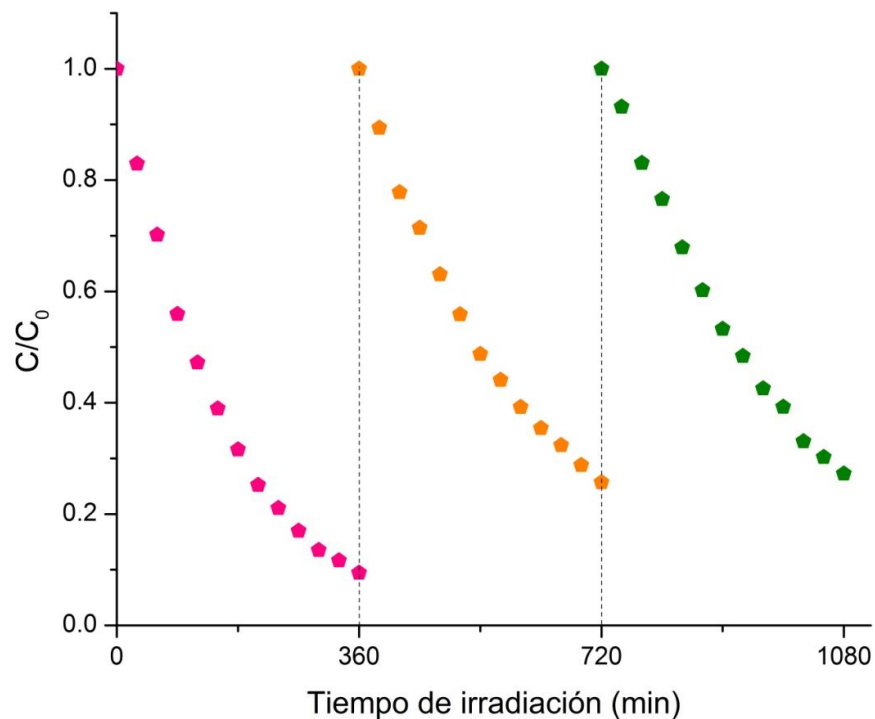
En las Figuras 10, 11 y 12 se observa que la tela A presenta la mejor degradación del colorante en los ciclos de uso³ : 1 [Ver **ANEXO E**], 2 [ANEXO F], 4 [ANEXO G], 5 [ANEXO H] y 7 [ANEXO I] respecto a las telas B y G en esos mismos ciclos. Sin embargo este comportamiento varía para el tercer ciclo de uso [Ver **ANEXO J**] ya que la tela G resulta ser la que presenta la mayor capacidad de degradación respecto a las telas A y B, mientras que la tela A posee la menor capacidad degradativa en ese mismo uso. Además en las curvas de degradación de la **Figura 10**, **Figura 11** y **Figura 12** las telas A, B y G muestran una capacidad degradativa muy similar al finalizar el sexto uso [ver **ANEXO K**].

³ Cada ciclo de uso es de 360 min (6 h). Se realizaron en total 7 usos.

De lo anterior se infiere que la tela A mostro la mayor capacidad de degradación de Orange II en la mayoría de los reúsos en comparación a las Telas B y G, esto probablemente se debe a una posible distribución uniforme del semiconductor en las fibras de la tela.

También se observa que durante los siete usos de las telas A, B y G su capacidad de degradación disminuyó alrededor de un 20% en comparación al primer uso de cada una. Por tanto, para que se tenga una pérdida de la capacidad degradativa del 80% se estima que se deben realizar por los menos unos 29 usos con las telas, si se supone una pérdida de capacidad degradativa de manera lineal. Esto significaría una vida útil de alrededor de 174 h.

Figura 13. Curvas de degradación de Orange II, para la tela TiO₂ -Slurry durante 3 ciclos de uso.



En cuanto a la tela TiO₂-Slurry se puede observar en la **Figura 13** que al cabo del primer ciclo de uso (360 min) y respecto a las demás telas en ese mismo ciclo, se obtuvo la mejor degradación de colorante Orange II. Sin embargo al someterse a un segundo y tercer uso, su capacidad de degradación desciende considerablemente respecto al primer. Por esta razón, se supone que esta importante pérdida en la capacidad de degradación se debe al desprendimiento de TiO₂ ya que la tela TiO₂-Slurry carece de espaciador, además de las condiciones de agitación durante los ciclos de uso a las que fueron expuestas.

Se estimó que la capacidad de degradación de la tela TiO₂-Slurry disminuyó alrededor de un 26% tan solo en su tercer ciclo de uso, mientras que las telas funcionalizadas A, B y G presentaron una pérdida del 20% en el séptimo uso. Los resultados anteriores reflejan la importancia de la funcionalización de textiles con TiO₂ utilizando espaciador como promotor de una mejor y más duradera inmovilización del fotocatalizador, aumentando de esta manera la vida útil de los textiles con propiedades fotocatalíticas.

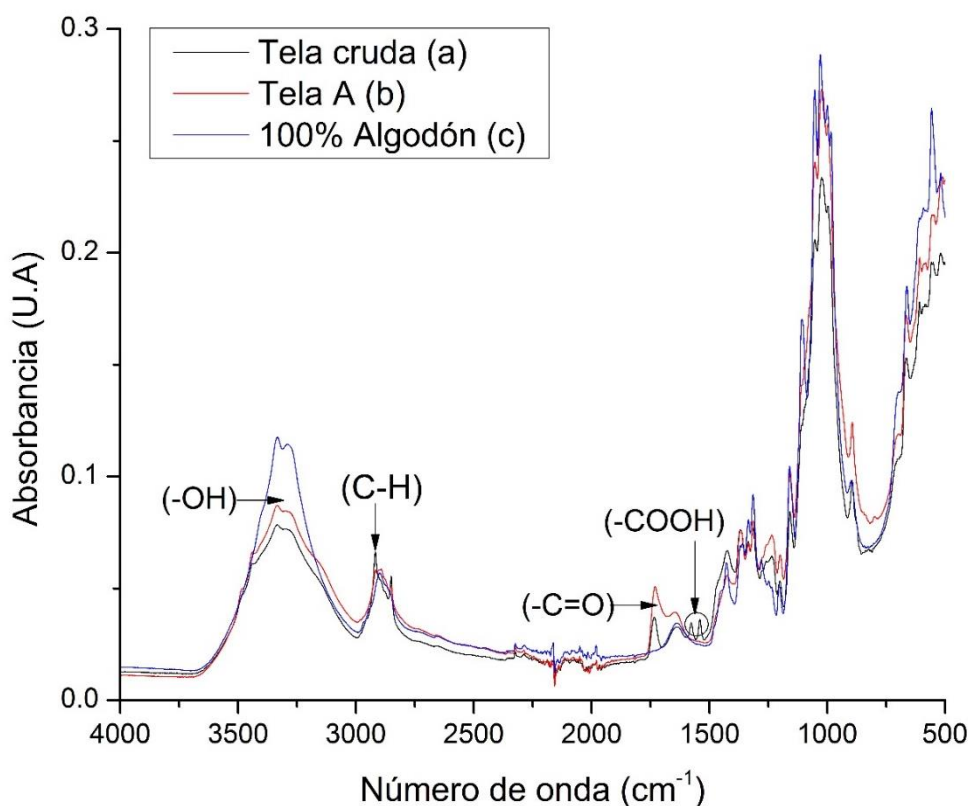
3.3. Caracterización de las Fibras textiles

3.3.1. Espectroscopía Infrarrojo con Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR)

En la **Figura 14** se presentan los espectros IR característicos de la tela cruda (a), Tela A esterificada y una muestra de 100% algodón. En el espectro IR para la tela cruda (a) se muestra que en el rango 3000-3500 cm⁻¹ están las vibraciones correspondientes al grupo hidroxilo (-OH) característicos de los alcoholes, el cual se le atribuye a la celulosa presente en el textil de algodón. Las bandas en la región 2850–3000 cm⁻¹ indican la presencia de uniones (C-H) de compuestos saturados que forman las cadenas de monosacáridos que componen a la celulosa.

El pico ubicado en 1732 cm^{-1} es característico del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) de los ésteres, esto indica que posiblemente la tela (a) presenta fibras de poliéster. [23]. Adicionalmente se presentan unos picos ubicados entre 1560 y 1590 cm^{-1} correspondientes al ion carboxilato ($-\text{COO}^-$), esto quizás proviene desde su fabricación.

Figura 14. Espectros IR para Tela Cruda (sin modificar), Tela A (modificada a 4% w/w de KH_2PO_4 y Temperatura de Curado 120°C) y una muestra de 100% Algodón

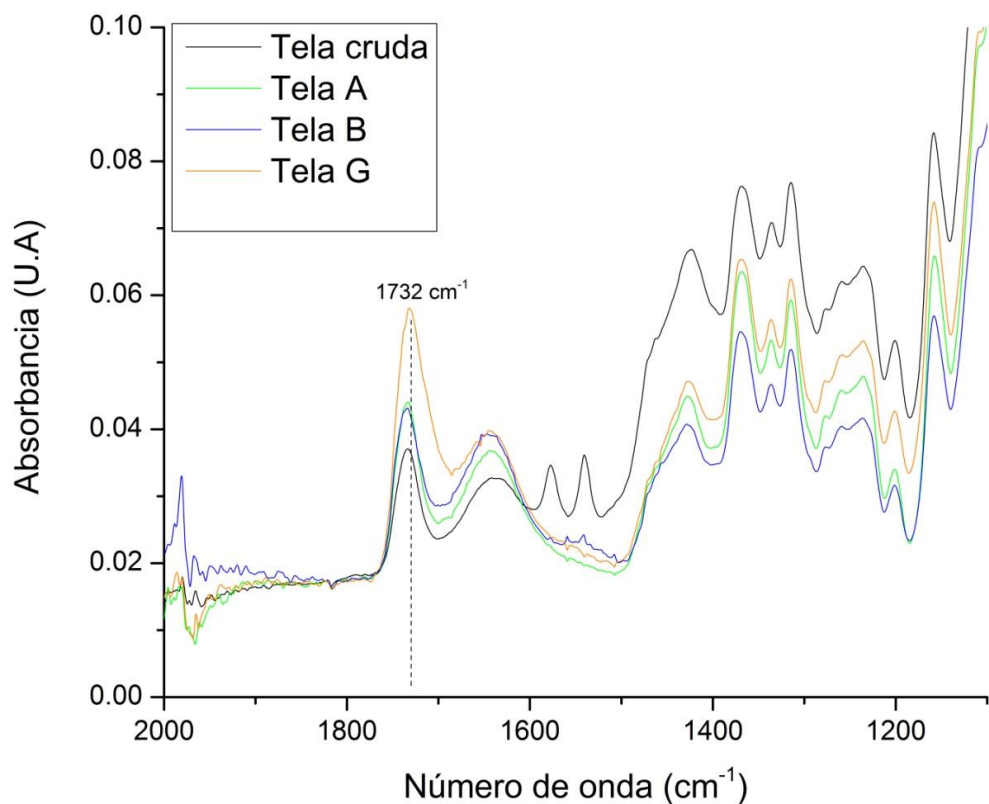


El espectro IR para la tela esterificada (b) al igual que la tela cruda (a) presenta un pico ubicado en 1732 cm^{-1} característico del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) pero este es más intenso debido a los ésteres formados en la reacción de esterificación entre el ácido succínico y la celulosa del tela (a), además se observa que la tela esterificada ya no posee los picos del ion carboxilato ($-\text{COO}^-$), esto se debe

posiblemente a que han reaccionado con la celulosa presente en las fibras de la tela cruda durante la reacción nombrada anteriormente convirtiéndose en esteres.

Con la finalidad de verificar la pureza de la muestra de algodón (c), se tomó como muestra de control un espectro IR de una base de datos de fibra de algodón puro [24]. También con este resultado y según los espectros obtenidos para la tela cruda, se comprobó que efectivamente esta tela no está compuesta de 100% algodón sino que posee fibras de poliéster.

Figura 15. IR para la tela cruda, telas A (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C), B (6% w/w de KH_2PO_4 y curada a 120°C) y G (4% w/w de KH_2PO_4 y curada a 180°C) funcionalizadas



En la **Figura 15** se encuentran los espectros IR de las telas funcionalizadas A, B, G y de la tela cruda (sin funcionalizar) en donde se realiza un acercamiento en la posición 1732 cm^{-1} en el rango del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) de los ésteres. Se observa que la tela G tratada con una temperatura de curado 180°C tiene el pico más intenso respecto a las telas A, B curadas a 120°C y la tela cruda, esto significa una mayor cantidad de espaciador adherido a la fibra, ya que en argumentos termodinámicos, a mayor temperatura de curado se desplaza el

equilibrio hacia los ésteres y por ende resulta en una mayor cantidad de espaciador adherido al textil. [21,22]

Por otro lado, se observa que las telas A y B curadas a 120°C y modificadas con una concentración de KH_2PO_4 de 4 y 6 % w/w respectivamente, presentan una similitud en la amplitud de sus picos ubicados en 1732 cm^{-1} . De esto se puede deducir que aparentemente la concentración del catalizador no es tan relevante en la adhesión del espaciador a las fibras, como si lo es la temperatura de curado. No obstante, este análisis se encuentra limitado ya que se carecen los espectros IR de las demás telas funcionalizadas a las demás condiciones tratadas durante su modificación

4. CONCLUSIONES

- En la funcionalización de fibras textiles, la temperatura de curado resulta ser el parámetro que más influye en la formación de enlaces tipo éster entre el espaciador y las fibras a medida que esta aumenta, logrando una mayor carga de espaciador adherido. No obstante, una mayor cantidad de espaciador adherido a la fibra no garantiza una mejor capacidad de degradación durante los ciclos de uso.
- La concentración del KH_2PO_4 es una variable no tan influyente en la funcionalización de textiles con TiO_2 , ya que al variar esta no se evidencia un gran cambio en la cantidad de espaciador adherido a las fibras, como en el caso de las telas A y B.
- De la evaluación de estabilidad en las telas funcionalizadas, se evidencia una mayor vida útil durante los ciclos de uso en comparación a la tela sin espaciador (TiO_2 -Slurry), esto corrobora la importancia de modificar con espaciador las telas.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda que antes de iniciar este tipo de pruebas se verifique mediante espectroscopia infrarroja que la tela que se vaya a emplear cumpla con la calidad requerida. Igualmente, se sugiere realizar estudios de caracterización más profundos y detallados de las telas funcionalizadas como por ejemplo: SEM-EDS y XPS, que permita hallar de manera más cuantitativa la composición porcentual de grupos funcionales, iones, etc. presentes en las telas estudiadas.

También se debería estudiar la posibilidad de cambiar el espaciador actual (ácido succínico), por uno que tenga más grupos carboxílicos libres, con el fin de garantizar una mejor adhesión de este a la fibra de la tela. Un posible espaciador a utilizar sería el ácido cítrico ya que posee tres grupos carboxílicos libres y es producido en gran escala a nivel mundial.

6. REFERENCIAS

[1] LOPEZ DÍAZ, Carmen. Oxidación Del Tinte Azo Orange li Mediante MnP En Reactores Enzimáticos Operados En Continuo, Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela 2005.

[2] Walters, A., Santillo, D. & Johnston, P. GREENPEACE El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales. Universidad de Exeter, Reino Unido. Junio 2005.

[3] K.T. Meilert, D. Laubb, J. Kiwi. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 237 (2005) 101-108

[4] YURANOVA, T. LAUB, D. KIWI, J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. Febrero 2007. Catalysis today 122 (2007) 109-117. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

[5] ALVAREZ, Víctor y POLO, Belkys. Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TIO₂. Bucaramanga 2012. Trabajo de investigación (Tesis de grado Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.

[7] Chong, M. N; B. Jin, W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.*, 44 (2010) 2997-3027.

[8] O. Seven, B. Dindar, S. Aydemir, D. Metin, M. A. Ozinel, S. Icli, Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust, *J. Photochem. Photobiol. A*, 165 (2004) 103-107.

[9] Gulumser D, Burak Y, Iberia A, Tugce G, Ahmet H, Huseyin S, Sema P. Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO₂ coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement. *Journal of Coatings Technology and Research America Coatings Association* 2015.

[10] Andreozzi, R. Di Somma, I. Marotta, R. Spasiano, D. Selective Oxidation Processes of Organic Substances by Means of Photocatalytic Systems. Department of Chemical Faculty of Engineering. University of Naples. Italy

[11] Uddin M.J, F. Cesano, Bonino F., Bordiga S, Spoto G., Scarano D., Zecchina, A Photoactive TiO₂ films on cellulose fibers: synthesis and characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 286–294

[12] Domènech, X.; Jardim F.: Litter, M.I. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES. (s.f). [En línea] <<https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>> citado 01 de mayo de 2016

[13] Byrne J.A; Morris, P.S; Hamilton, J.W.J ; Ibañez, P; Lopez, I.P. Sharma, P.K.; Vennard A.S.M. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. Nanotechnology and Integrated BioEngineering Centre, Ulster University, Newtownabbey. Molecules, Vol. 20, Pages 5574-5615

[14] Hoffmann M R., Martin S. T Choi, W, and Bahnemann D.H. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. California Institute of Technology. Pasadena, California. 1995 pág. 95, 69-96.

[15] C. A Castro. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de Titanio. Propuesta tesis doctoral. 2009.

[16] V.M Sarria, S. Parra, A. G. Rincón, C. Pulgarin, R. A. Torres. Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida.

[17] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in solid State Chemistry 32 (2004) 33-177.

[18] CORREA, Juan y AGUIRRE, Cristian. Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Pereira 2014. Tesis de grado (Química Industrial). Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Disponible en: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/4539/1/54362C824.pdf>

[19] S.R. Karmakar, Chemical Technology in the Pretreatment Process of Textiles, Elsevier, Amsterdam. 1999.

[20] Sánchez, F. Rodríguez, G. Esterificación. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1995.

[21] Mao, Z. Yang, C. IR Spectroscopy study of Cyclic Anhydride as Intermediate for Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids. V. Comparison of 1, 2,4-Butanetricarboxylic Acid and 1,2,3 -Propanetricarboxylic Acid. Department of Textiles, Merchandising, and Interiors, University of Georgia, Athens, Georgia. 2000

[22] Yang, Ch. Wang, X. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids. III. Molecular Weight of a Crosslinking Agent. Department of textiles, Merchandising and interiors. University of Georgia, Athens 1997.

[23] Velasco Rozo, Edwing Alexander. Estudio de la Inmovilización de TiO_2 en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidas. Trabajo de maestría. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2014.

[24] ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of $4000\text{-}80\text{ cm}^{-1}$ Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (13), pp 3373–3379

[25] Styliadi, M. Kondarides, D. Verykios, X. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. Department of Chemical Engineering University of Patras, Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003) 271–286 Greece. 2002

[26] Konstantinou, I. Albanis, T. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14.

[27] Cai, Ch, Liu, Y. Zhang, Z. Zheng, Y. Zhang, H. Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc Ferrite (ZnFe_2O_4) catalyst with the assistance of persulfate. Department of Environmental Engineering Wuhan University, Wuhan 430079, China. 2016

BIBLIOGRAFÍA

ALVAREZ, Víctor y POLO, Belkys. Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TIO₂. Bucaramanga 2012. Trabajo de investigación (Tesis de grado Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander.

Andreozzi, R. Di Somma, I. Marotta, R. Spasiano, D. Selective Oxidation Processes of Organic Substances by Means of Photocatalytic Systems. Department of Chemical Faculty of Engineering. University of Naples. Italy

ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹” Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (13), pp. 3373–3379

Byrne J.A; Morris, P.S; Hamilton, J.W.J ; Ibanez, P; Lopez, I.P. Sharma, P.K.; Dennard A.S.M. A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection. Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre, Ulster University, Newtownabbey. Molecules, Vol. 20, Pages 5574-5615

C. A Castro. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de Titanio. Propuesta tesis doctoral. 2009.

Cai, Ch, Liu, Y. Zhang, Z. Zheng, Y.Zhang, H. Visible light enhanced heterogeneous photo-degradation of Orange II by zinc Ferrite (ZnFe₂O₄) catalyst

with the assistance of persulfate. Department of Environmental Engineering
Wuhan University, Wuhan 430079, China. 2016

CORREA, Juan y AGUIRRE, Cristian. Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. Pereira 2014. Tesis de grado (Química Industrial). Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Disponible en:
<http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/4539/1/54362C824.pdf>

Gulumser D, Burak Y, Iberia A, Tugce G, Ahmet H, Huseyin S, Sema P. Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO₂ coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement. Journal of Coatings Technology and Research America Coatings Association 2015.

Hoffmann M R., Martin S. T Choi, W, and Bahnemannt D.H. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. California Insfute of Technology. Pasadena, California. 1995 pág. 95, 69-96.

K.T. Meilert, D. Laubb, J. Kiwi. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 237 (2005) 101-108

Konstantinou, I. Albanis, T. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14.

LOPEZ DÍAZ, Carmen. Oxidación Del Tinte Azo Orange Ii Mediante MnP En Reactores Enzimáticos Operados En Continuo, Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela 2005.

Mao, Z. Yang, C. IR Spectroscopy study of Cyclic Anhydride as Intermediate for Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids. V. Comparison of 1,2,4-Butanetricarboxylic Acid and 1,2,3-Propanetricarboxylic Acid. Department of Textiles, Merchandising, and Interiors, University of Georgia, Athens, Georgia. 2000

O. Seven, B. Dindar, S. Aydemir, D. Metin, M. A. Ozinel, S. Icli, Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust, J. Photochem. Photobiol. A, 165 (2004) 103-107.

Sánchez, F. Rodriguez, G. Esterificación. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1995 (o mejor referenciar un libro de química organica que hable de esterificación)

Stylidi, M. Kondarides, D. Verykios, X. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. Department of Chemical Engineering University of Patras, Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003) 271–286Greece. 2002

Uddin M.J, F. Cesano, Bonino F., Bordiga S, Spoto G., Scarano D., Zecchina, A Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 189 (2007) 286–294

Velasco Rozo, Edwing Alexander. Estudio de la Inmovilización de TiO₂ en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidas. Trabajo de maestría. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga 2014.

Walters, A., Santillo, D. & Johnston, P. GREENPEACE El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales. Universidad de Exeter, Reino Unido. Junio 2005.

Yang, Ch. Wang, X. Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acids. III. Molecular Weight of a Crosslinking Agent. Department of textiles, Merchandising and interiors. University of Georgia, Athens 1997.

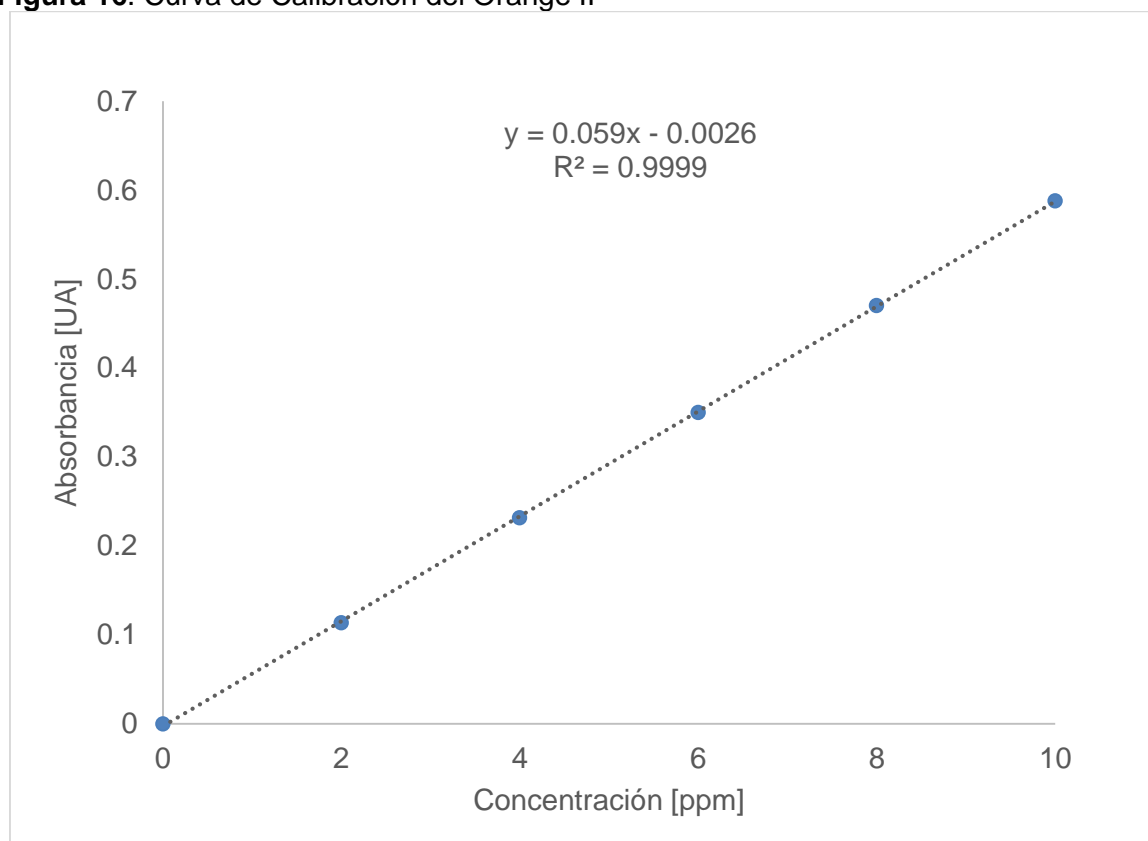
YURANOVA, T. LAUB, D. KIWI, J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. Febrero 2007. Catalysis today 122 (2007) 109-117. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

ANEXOS

ANEXO A. Curva de calibración por espectrometría de UV-vis del Orange II.

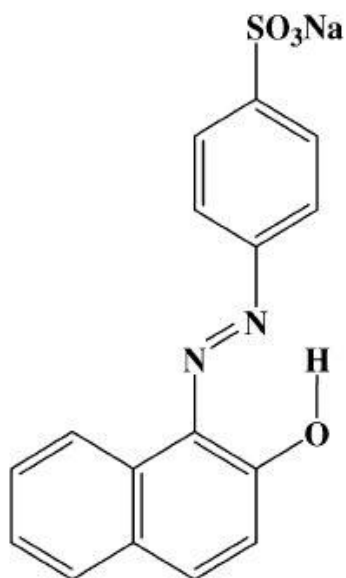
La **Figura 16** muestra la curva de calibración del Orange II, la cual se realizó a partir de soluciones estándar de este y fue utilizada para determinar la concentración del colorante. La ecuación lineal de la curva de calibración tiene un error de $\pm 5\%$ sobre la medición real.

Figura 16. Curva de Calibración del Orange II



ANEXO B. Estructura Molecular del Colorante Azoico Orange II.

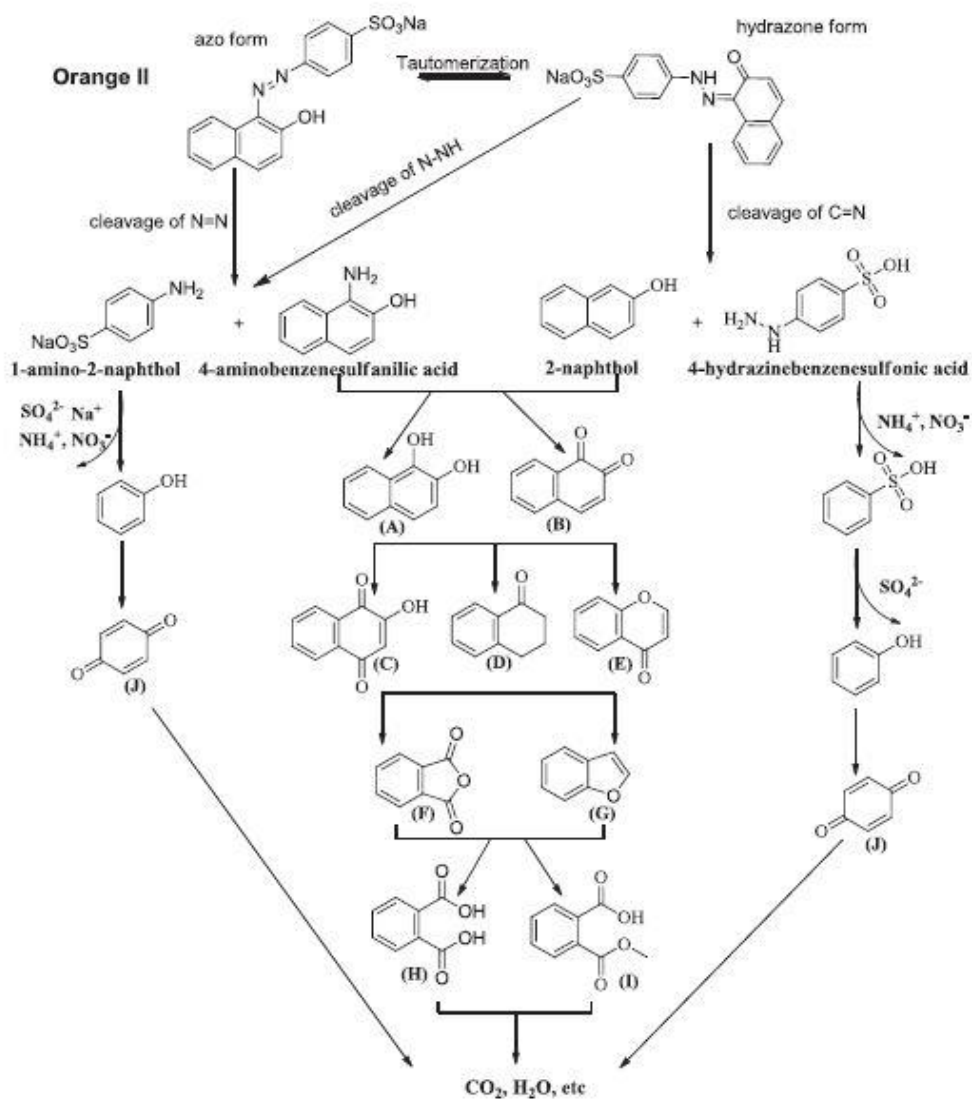
Figura 17. Estructura molecular del Orange II



Fuente: Stylidi, M. Kondarides, D. Verykios, X. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. Department of Chemical Engineering University of Patras, Applied Catalysis B: Environmental 40 (2003) 271–286 Greece. 2002. [25]

ANEXO C. Vía propuesta para la degradación de Orange II.

Figura 18. Esquema de las tres rutas de mineralización del Orange II.



Fuente: Konstantinou, I. Albanis, T. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14. [26]

ANEXO D. Análisis ANOVA

DATOS DE LA CANTIDAD DE ORANGE II DEGRADADO [PPM]. PRIMER USO

Temperatura de Curado	Concentración de KH ₂ PO ₄		
	4% w/w	6% w/w	10% w/w
T=120	9.22	9.08	8.32
T=150	8.83	8.70	8.81
T=180	8.88	7.79	8.36

ANÁLISIS DE VARIANZA DE DOS FACTORES CON UNA SOLA MUESTRA POR GRUPO

RESUMEN	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
T=120	3	26.62	8.87	0.24
T=150	3	26.33	8.78	0.005
T=180	3	25.03	8.34	0.30
4% w/w	3	26.94	8.98	0.05
6% w/w	3	25.57	8.52	0.44
10% w/w	3	25.49	8.50	0.07

ANÁLISIS ANOVA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Temperatura	0.48	2	0.24	1.50	0.33	6.95
Concentración KH ₂ PO ₄	0.44	2	0.22	1.40	0.35	6.95
Error	0.64	4	0.16			
Total	1.56	8				

ANEXO E. Resultados de degradación de Orange II. Primer uso.

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C), B (6% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C) y G (4% w/w KH_2PO_4 curada a 150°C) durante el primer uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀
0	10.49	1.24	0	10.49	1.23	0	10.49	1.26
30	8.46	1	30	8.56	1	30	8.30	1
60	7.06	0.83	60	6.98	0.81	60	6.62	0.80
90	6.00	0.71	90	5.74	0.67	90	5.56	0.67
120	5.06	0.60	120	5.08	0.59	120	4.74	0.57
150	4.28	0.51	150	4.22	0.49	150	3.89	0.47
180	3.61	0.43	180	3.38	0.40	180	3.24	0.39
210	2.89	0.34	210	3.01	0.35	210	2.98	0.36
240	2.58	0.31	240	2.66	0.31	240	2.67	0.32
270	2.17	0.26	270	2.07	0.24	270	2.33	0.28
300	1.92	0.23	300	1.79	0.21	300	2.25	0.27
330	1.67	0.20	330	1.59	0.18	330	1.98	0.24
360	1.27	0.15	360	1.41	0.16	360	1.61	0.19

ANEXO F. Resultados de degradación de Orange II. Segundo uso

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C), B (6% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C) y G (4% w/w KH_2PO_4 curada a 150°C) durante el segundo uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀
360	10.38	1	360	10.38	1	360	10.38	1
390	8.99	0.87	390	9.41	0.91	390	8.78	0.85
420	7.79	0.75	420	8.50	0.82	420	7.71	0.74
450	6.81	0.66	450	7.48	0.80	450	6.81	0.66
480	5.85	0.56	480	6.89	0.66	480	6.05	0.58
510	5.07	0.49	510	6.15	0.59	510	5.38	0.52
540	4.37	0.42	540	5.49	0.53	540	4.84	0.47
570	3.81	0.37	570	4.91	0.47	570	4.23	0.41
600	3.29	0.32	600	4.36	0.42	600	3.79	0.36
630	2.85	0.27	630	3.93	0.38	630	3.32	0.32
660	2.44	0.24	660	3.51	0.34	660	2.89	0.28
690	2.06	0.20	690	3.10	0.30	690	2.58	0.25
720	1.78	0.17	720	2.84	0.28	720	2.28	0.22

ANEXO G. Resultados de degradación de Orange II. Tercer uso.

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C), B (6% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C) y G (4% w/w KH_2PO_4 curada a 150°C) durante el tercer uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀
720	10.38	1	720	10.38	1	720	10.38	1
750	9.25	0.89	750	9.23	0.89	750	9.12	0.88
780	8.05	0.78	780	8.22	0.79	780	7.83	0.75
810	7.36	0.71	810	7.53	0.73	810	7.06	0.68
840	6.70	0.64	840	6.59	0.63	840	6.20	0.60
870	5.99	0.58	870	5.91	0.57	870	5.53	0.53
900	5.45	0.53	900	5.39	0.52	900	4.81	0.46
930	4.95	0.48	930	4.75	0.46	930	4.37	0.42
960	4.34	0.42	960	4.13	0.40	960	3.73	0.36
990	3.94	0.38	990	3.74	0.360	990	3.38	0.33
1020	3.49	0.34	1020	3.25	0.313	1020	2.78	0.27
1050	3.09	0.30	1050	2.98	0.287	1050	2.41	0.23
1080	2.93	0.28	1080	2.58	0.248	1080	2.20	0.21

ANEXO H. Resultados de degradación de Orange II. Cuarto uso

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C), B (6% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C) y G (4% w/w KH_2PO_4 curada a 150°C) durante el cuarto uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C _o	t[min]	ppm	C/C _o	t[min]	ppm	C/C _o
1080	10.38	1	1080	10.38	1	1080	10.38	1
1110	8.57	0.83	1110	9.16	0.88	1110	9.07	0.87
1140	7.23	0.70	1140	8.11	0.78	1140	8.13	0.78
1170	6.02	0.58	1170	7.12	0.69	1170	7.25	0.70
1200	5.24	0.51	1200	6.29	0.61	1200	6.44	0.62
1230	4.46	0.43	1230	5.65	0.54	1230	5.72	0.55
1260	3.74	0.36	1260	4.91	0.47	1260	5.18	0.50
1290	3.24	0.31	1290	4.32	0.42	1290	4.54	0.44
1320	2.57	0.25	1320	3.75	0.36	1320	4.01	0.39
1350	2.17	0.21	1350	3.2	0.31	1350	3.53	0.34
1380	1.96	0.20	1380	2.79	0.27	1380	3.12	0.30
1410	1.63	0.16	1410	2.48	0.24	1410	2.71	0.26
1440	1.37	0.13	1440	2.09	0.20	1440	2.46	0.24

ANEXO I. Resultados de degradación de Orange II. Quinto uso

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH₂PO₄ curada a 120°C), B (6% w/w KH₂PO₄ curada a 120°C) y G (4% w/w KH₂PO₄ curada a 150°C) durante el quinto uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀
1440	10.38	1	1440	10.38	1	1440	10.38	1
1470	8.93	0.860	1470	9.07	0.87	1470	9.01	0.87
1500	7.66	0.738	1500	8.12	0.78	1500	8.38	0.81
1530	6.84	0.658	1530	7.29	0.70	1530	7.32	0.70
1560	5.94	0.572	1560	6.53	0.63	1560	6.59	0.63
1590	5.21	0.501	1590	5.78	0.56	1590	5.96	0.57
1620	4.52	0.436	1620	5.27	0.51	1620	5.45	0.52
1650	4.02	0.387	1650	4.67	0.50	1650	4.81	0.46
1680	3.62	0.348	1680	4.17	0.40	1680	4.40	0.42
1710	3.23	0.311	1710	3.65	0.35	1710	3.93	0.38
1740	2.93	0.282	1740	3.22	0.31	1740	3.54	0.34
1770	2.58	0.249	1770	3.10	0.30	1770	3.07	0.30
1800	2.34	0.225	1800	2.84	0.27	1800	2.73	0.26

ANEXO J. Resultados de degradación de Orange II. Sexto uso

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C), B (6% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C) y G (4% w/w KH_2PO_4 curada a 150°C) durante el sexto uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀
1800	9.72	1	1800	9.72	1	1800	9.72	1
1830	8.61	0.89	1830	8.70	0.89	1830	8.71	0.90
1860	7.42	0.76	1860	7.72	0.79	1860	7.68	0.79
1890	7.03	0.72	1890	7.03	0.72	1890	6.90	0.71
1920	5.70	0.59	1920	6.41	0.66	1920	6.41	0.66
1950	5.18	0.53	1950	5.99	0.62	1950	5.81	0.60
1980	4.43	0.46	1980	5.39	0.55	1980	5.31	0.55
2010	4.15	0.43	2010	4.93	0.51	2010	4.76	0.49
2040	3.76	0.39	2040	4.46	0.46	2040	4.36	0.45
2070	3.43	0.35	2070	4.05	0.42	2070	4.02	0.41
2100	3.15	0.32	2100	3.65	0.38	2100	3.52	0.36
2130	2.98	0.31	2130	3.24	0.33	2130	3.19	0.33
2160	2.88	0.30	2160	2.99	0.31	2160	2.99	0.31

ANEXO K. Resultados de degradación de Orange II. Séptimo uso

Resultados de degradación de Orange II por las telas A (4% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C), B (6% w/w KH_2PO_4 curada a 120°C) y G (4% w/w KH_2PO_4 curada a 150°C) durante el séptimo uso.

Tela A			Tela B			Tela G		
t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀	t[min]	ppm	C/C ₀
2160	9.72	1	2160	9.72	1	2160	9.72	1
2190	9.32	0.96	2190	8.99	0.93	2190	8.61	0.89
2220	8.00	0.82	2220	8.15	0.84	2220	7.789	0.80
2250	6.93	0.71	2250	7.47	0.77	2250	6.99	0.72
2280	6.09	0.63	2280	6.66	0.69	2280	6.25	0.64
2310	5.31	0.55	2310	6.17	0.63	2310	5.79	0.60
2340	4.88	0.50	2340	5.59	0.58	2340	5.19	0.53
2370	4.26	0.44	2370	5.27	0.54	2370	4.65	0.48
2400	3.81	0.39	2400	4.91	0.51	2400	4.33	0.45
2430	3.39	0.35	2430	4.61	0.47	2430	3.96	0.41
2460	3.03	0.31	2460	4.16	0.43	2460	3.63	0.37
2490	2.73	0.28	2490	3.83	0.39	2490	3.40	0.35
2520	2.30	0.24	2520	3.53	0.36	2520	3.33	0.34