

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE FIJACIÓN DEL
COMPLEJO SOL-GEL $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ EN POLIÉSTER SOBRE SU ACTIVIDAD
FOTOBACTERICIDA

LUIS HUMBERTO CLARO ORTIZ
SILVIA ALEXANDRA GAMBOA CÁCERES



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

2012

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE FIJACIÓN DEL
COMPLEJO SOL-GEL $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ EN POLIÉSTER SOBRE SU ACTIVIDAD
FOTOBACTERICIDA

LUIS HUMBERTO CLARO ORTIZ
SILVIA ALEXANDRA GAMBOA CÁCERES

Trabajo presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

Ph.D. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

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

2012

DEDICATORIA

A DIOS, Señor todopoderoso y creador del universo por darme sabiduría, conocimiento y fortaleza para lograr esta meta.

A mis padres Luis Humberto Claro Ovallos y Yolanda Ortiz Carrillo por sus consejos, su motivación, su cariño, su gran esfuerzo y constante apoyo incondicional durante el alcance de esta meta.

A mis queridos hermanos Jorge Eduardo, Wilver Esneider y Daira Yurley porque de ellos siempre obtuve una palabra de aliento para seguir adelante y su incondicional apoyo. Y mi familia por su confianza y colaboración en la construcción de esta meta.

A Katherine Pedraza, quien sonreía en los días más difíciles expresándome su cariño, constante apoyo y alentándome para sobreponerme de las caídas.

A mis amigos Walter Marín, Harold Gil, Vladírmir Suarez, William Martínez, Samuel Martínez, compañeros y profesores por brindarme su amistad, por su ayuda y consejos, por compartir sus valiosos conocimientos, pues junto a ellos viví una de las mejores experiencias de mi vida.

Luis H. Claro Ortiz

DEDICATORIA

A Dios por guiar mi camino y darme la fortaleza y sabiduría para enfrentar las situaciones que se presentan en la vida y sacar provecho de ellas.

A mis padres Flor Alba Cáceres y Luis Francisco Gamboa por ser mi mayor motivación, brindarme amor, apoyo incondicional, fortaleza y sabiduría para culminar esta nueva etapa.

A mi hermana Adriana Marcela Gamboa por colaborarme en todo a pesar de sus ocupaciones y brindarme siempre una palabra de apoyo en el momento justo.

A mis amigos del alma Carolina Oliveros, Lilitiana Santos, Natalia Rosales, Luis Carlos León y Juan Carlos Gómez por enseñarme el valor de la amistad y estar a mi lado durante estos 12 años compartiendo alegrías y tristezas.

A mis amigos IQ 2006 por compartirme su conocimiento y acompañarme en una de las mejores etapas de la vida.

A lina, angela julie y diana por acogerme en su grupo de amigas y compartir juntas momentos maravillosos.

Silvia A. Gamboa

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Química por la formación y conocimientos brindados que fueron base para el desarrollo de este trabajo.

A los profesores Sonia Giraldo y Aristóbulo Centeno[†], por la oportunidad de pertenecer al CICAT, por sus enseñanzas, consejos y aportes necesarios para la realización de esta investigación.

A todos los miembros del CICAT por su tolerancia, apoyo y colaboración brindada durante el desarrollo de este trabajo, en especial al estudiante de Maestría Edwing Alexander Velasco Roza quien nos transmitió su pasión por la investigación, sus valiosos aportes, acertados consejos y su constante colaboración.

A Dios, a nuestras familias y amigos, por su apoyo y por ser nuestra fortaleza.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. MARCO TEÓRICO	18
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
2.1 Modificación del textil comercial con SiO ₂ -TiO ₂	22
2.1.1 Preparación del sol-gel SiO ₂ -TiO ₂	22
2.1.2 Recubrimiento del textil comercial.....	22
2.2 Caracterización del textil recubierto con SiO ₂ -TiO ₂	23
2.2.1 Espectroscopía infrarrojo (FTIR- ATR)	23
2.2.2 Microscopía óptica (MO)	23
2.2.3 Microscopía de barrido electrónico y Espectroscopía de energía dispersa de rayos x (SEM - EDS).....	23
2.3 Evaluación fotocatalítica.....	24
2.3.1 Cultivo de la cepa bacteriana Escherichia coli ATCC11229	24
2.3.2 Reacción de fotodesinfección	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 Pruebas preliminares	26
3.2 Caracterización del recubrimiento del poliéster	29
3.2.1 Espectroscopía infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	29
3.2.2 Microscopía Óptica (MO).....	30
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia dispersa de energía de rayos X (EDS).....	32
3.3 Evaluación fotocatalítica de los textiles a diferentes concentraciones de TiO ₂ en el sol-gel.....	34
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
ANEXOS	41
REFERENCIAS	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. Masa del recubrimiento adherido a la superficie del textil en función del tiempo de inmersión en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a una concentración de 9.6% en peso de TiO_2	26
Figura 4. Fracción de bacterias sobrevivientes (C/C_0) vs. tiempo de irradiación, durante la inactivación fotocatalítica de las muestras de textil recubierto (concentración de 9.6% en peso de TiO_2) a los tiempos de inmersión de 2, 3, 4, 5.5, y 12.5 h	28
Figura 5. Espectro FTIR- ATR del poliéster recubierto con el complejo sol- gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	30
Figura 6. Imágenes de microscopio óptico a 4x de las muestras a un tiempo de inmersión de 4 h a) poliéster sin recubrimiento, b) poliéster con recubrimiento del gel de SiO_2 ,c) concentración 9.6% en peso de TiO_2 en sol-gel	31
Figura 7. imágenes de microscopio de barrido electrónico de las muestras a un tiempo de inmersión de 4 h a 200 μm a) poliéster sin recubrimiento, b) poliéster con recubrimiento del gel de SiO_2 , c)concentración 9.6% en peso de TiO_2 en sol - gel.....	32
Figura 8. Evaluación fotocatalítica (1 uso) del textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de g TiO_2 en el sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 4 horas de inmersión.	35
Figura 9. Evaluación fotocatalítica (2 uso) del textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de g TiO_2 en el sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 4 horas de inmersión previamente evaluado fotocatalíticamente.	36
Figura 10. Evaluación fotocatalítica (3 uso) del textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de TiO_2 en el sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 4 horas de inmersión evaluado fotocatalíticamente por segunda vez.....	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes en peso de los elementos encontrados en la muestra caracterizada mediante la técnica SEM-EDS	34
--	----

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Tiempos de desinfección efectivos ($t_{de_{24}}$) para los textiles modificados con el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	41
--	----

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE FIJACIÓN DEL COMPLEJO SOL-GEL TiO_2 - SiO_2 EN POLIÉSTER SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOBACTERICIDA*

AUTORES: LUIS HUMBERTO CLARO ORTIZ, SILVIA ALEXANDRA GAMBOA CÁCERES**

PALABRAS CLAVES: *Fotocatálisis heterogénea, semiconductor, TiO_2 - SiO_2 , sol-gel, estabilidad, actividad, Poliéster, E.coli.*

En el presente trabajo de investigación se analizó la influencia de las variables de fijación como tiempo de inmersión, y concentración de TiO_2 comercial (*Degussa P25*) en el sol-gel de SiO_2 - TiO_2 sobre un poliéster comercial (70:30 poliéster/algodón) para la inactivación de *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 11229 a una concentración de 10^7 UFC/mL.

La variación de la concentración se realizó modificando los porcentajes en peso del TiO_2 en el sol-gel, encontrando que un aumento en la concentración después de 9.6% no mejora la fotoactividad del textil. Además se encontró que los textiles son estables es decir mantienen la fotoactividad después de 3 usos.

Los resultados dejan como evidencia que el método sol-gel es una técnica adecuada para la obtención de materiales modificados, facilitando la adhesión del TiO_2 sobre su superficie; mostrando un buen desempeño en cuanto a la estabilidad del recubrimiento del textil, ya que se observa que la cantidad de recubrimiento que pierden las muestras es proporcional al tiempo de inmersión por tanto es posible que esta pérdida de peso este asociada a: **i)** una distribución no homogénea del recubrimiento en la superficie y **ii)** que la adhesión del recubrimiento aumenta cuando los tiempos de inmersión disminuyen, puesto que en la interface textil- SiO_2 posiblemente existan interacciones fisicoquímicas que mejoren su estabilidad. Por otro lado la actividad de fotodesinfección de la bacteria *E. coli* muy probablemente se debe a: **i)** los radicales oxidantes del TiO_2 que se generaron durante la exposición del textil recubierto a la irradiación UV y que **ii)** el tiempo de inmersión 4 h en el complejo favorece la distribución homogénea del TiO_2 en la superficie del textil y evita la formación de aglomerados de fotocatalizador que reducen la actividad fotocatalítica.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ing. Físico-Químicas. Escuela de Ing. Química.

Dirigido por Ph.D. Sonia A. Giraldo

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF VARIABLES OF THE COMPLEX PROCESS OF FIXING SOL-GEL TiO₂-SiO₂ ON ITS ACTIVITY IN POLYESTER FOTOBACTERICIDA *

AUTHORS: LUIS HUMBERTO CLARO ORTIZ, SILVIA ALEXANDRA GAMBOA CÁCERES **

KEYWORDS: Heterogenic Photocatalysis, *semiconductor*, *TiO₂-SiO₂*, *sol-gel*, *stability*, *activity*, *Polyester*, *E.coli*.

In This investigation is analyzed the influence of fixation variables such as immersion time and concentration of commercial TiO₂ (Degussa P25) in the polyester on the activation of de *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 11229 at concentration of 10⁷ UFC/mL.

This was achieved by immersion in the sol-gel SiO₂-TiO₂ of commercial polyester (70:30 polyester/cotton respectively) by varying the immersion time of the sample in the sol-gel. It was found that in the immersion time of 4h the amount of mass attached to the textile, achieved microorganism inactivation in 90 min.

Varying the concentration was performed by modifying the weight percentages of TiO₂ in the sol-gel. It was found that an increase in concentration after 9.6%, does not improve the photoactivity of the fabric. Also it was established that the fabric is stable since it kept the photoactivity after 3 uses.

The results are evidence that the sol-gel is a suitable technique for obtaining modified materials, facilitating the adhesion of TiO₂ on the surface. Showing a good performance in terms of stability of the coating of fabric, as observed the amount of coating lost samples is proportional to the immersion time. Is therefore possible that this weight loss is associated with this: **i)** an inhomogeneous distribution of the coating on the surface and **ii)** coating adhesion increases when immersion times decrease, since in the textile-SiO₂ interface physicochemical interactions may exist to improve its stability. On the other hand the activity of the bacterium *E. coli* photodisinfection is likely due to: **i)** TiO₂ oxidizing radicals generated during exposure of the coated fabric to UV irradiation and that **ii)** the period of 4 h immersion in the complex promotes the homogeneous distribution of TiO₂ on the surface of textile and prevents the formation of agglomerates of photocatalyst that reduce the photocatalytic activity.

* Degree Project

** Physical-Chemical school of Engineering.

Directed by Ph.D. Sonia A. Giraldo

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis constituye una alternativa económica y ambientalmente viable para la remoción de contaminantes presentes en corrientes líquidas y gaseosas proveniente de los efluentes de actividades industriales y domésticas. Esta técnica consiste en usar un semiconductor para producir en presencia de luz, especies altamente oxidantes capaces de mineralizar compuestos orgánicos nocivos para la salud e inactivar microorganismos patógenos.

Además de los beneficios ambientales, la fotocatalisis puede ser usada para solucionar problemas relacionados con la salud; es así como esta investigación se enmarca en desarrollar textiles que puedan inactivar microorganismos patógenos bajo radiación solar. Estos nuevos materiales son el resultado de fijar física o químicamente el fotocatalizador en textiles como algodón, poliéster o nylon entre otros, y su funcionamiento es sencillo: en presencia de luz UV una cantidad de electrones (e^-) de la banda de valencia del semiconductor adherido al textil, pasaran a la banda de conducción; simultáneamente, en presencia de aire o agua se formaran mediante reacciones de oxido-reducción, especies altamente oxidantes capaces de provocar daños a la membrana celular y, en consecuencia, inactivar los microorganismos que han sido inoculados en el textil.

En la literatura se han reportado trabajos relacionados con la preparación y uso de textiles con propiedades fotocatalíticas. En 2005, Yuranova y colaboradores [22] desarrollaron textiles de algodón recubiertos de TiO_2 - SiO_2 preparando un coloide de SiO_2 y uno de TiO_2 que fueron mezclados en proporción 1:1 con la finalidad de limpiar o degradar manchas de vino tinto bajo radiación solar. Llegaron a la conclusión de que el recubrimiento TiO_2 - SiO_2 sobre el algodón tiene mayor actividad fotocatalítica que un recubrimiento de sólo TiO_2 , debido a la alta dispersión y los efectos estructurales de la sílice presente, además que este revestimiento no daña la estructura del algodón. En el año de 2009 se reporta la investigación de Mejía y colaboradores [15], que se centra en la preparación,

prueba y modificación de telas de poliéster mediante la adhesión del TiO_2 a la superficie de la misma para degradar metanol gaseoso bajo radiación solar; utilizaron SiO_2 sol-gel para adherir TiO_2 en telas de poliéster, y observaron que esta técnica de fijación le atribuye estabilidad al textil y actividad tras varios ciclos de lavado.

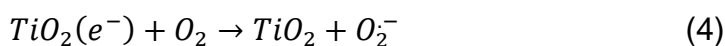
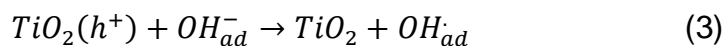
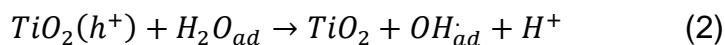
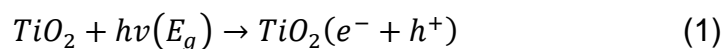
El desarrollo de estos nuevos materiales va ligado a dos características esenciales que son su estabilidad y actividad bactericida; sin embargo, estos atributos dependen de la naturaleza y del método de inmovilización del fotocatalizador. En relación a la naturaleza del semiconductor, muchos estudios han demostrado que el dióxido de titanio (TiO_2) además de ser económico y amigable con el medio ambiente, presenta una alta actividad fotocatalítica. Respecto a los métodos de inmovilización de un fotocatalizador sobre textiles, las técnicas más utilizadas y reportadas son la de inmersión [22], electrodeposición [6] y mediante el uso de aglutinantes. De los anteriores, el método de inmovilización por inmersión-difusión es el más atractivo por su bajo costo, y consiste en sumergir el textil en una suspensión del fotocatalizador (que generalmente es una mezcla en fase diluida o coloidal) durante un tiempo determinado y a condiciones ambientales [15]. En la actualidad se encuentran reportadas diferentes preparaciones de la suspensión del fotocatalizador tales como el sol-gel utilizando precursores de TiO_2 , sol-gel utilizando precursores de SiO_2 en el cual se suspende TiO_2 , TiO_2 suspendido en agua destilada y TiO_2 suspendido en silicona, entre otros.[15, 21, 14]

De acuerdo con lo anterior, y con el fin de contribuir en el desarrollo de nuevos materiales fotobactericidas, la meta principal de este trabajo es realizar la inactivación fotocatalítica de *Escherichia coli* (*E. coli*) utilizando muestras de poliéster comercial (70:30 poliéster: algodón) recubiertas con TiO_2 - SiO_2 , y determinar la influencia que tiene la cantidad de fotocatalizador adherido en el textil, sobre la estructura, estabilidad y actividad fotobactericida del textil modificado.

1. MARCO TEÓRICO

Un textil con propiedades fotobactericidas es un textil modificado superficialmente mediante la fijación de semiconductores, los cuales al ser irradiados y estar en contacto con el agua o aire dan lugar a reacciones de oxido-reducción que generan especies reactivas capaces de inactivar bacterias y hongos, otorgando al textil propiedades desinfectantes. El semiconductor (sc) más utilizado como fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos variados y en la degradación de bacterias es el dióxido de titanio (TiO_2), que es un material relativamente económico, química y biológicamente inerte y resistente a la fotocorrosión [23].

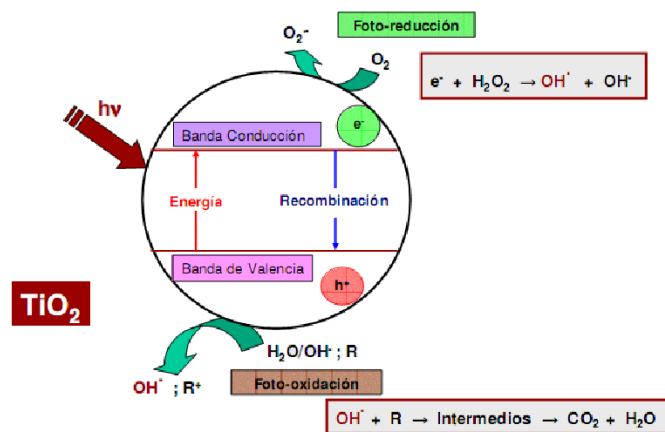
El efecto bactericida de estos textiles es otorgado únicamente por el semiconductor adherido. En este sentido, el TiO_2 al ser iluminado con luz UV, genera cargas par electrón-hueco (Ec. 1). El electrón (e^-_{bv}) de la banda de valencia (BV) es promovido hacia la banda de conducción (BC) dejando una vacante de carga positiva conocida como hueco (h^+_{bv}). Estas cargas fotogeneradas pueden cambiar de lugar a través de la superficie del catalizador, lo que origina reacciones de óxido-reducción. Los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción. Los huecos fotogenerados reaccionan con el agua (Ec. 2) o con iones hidroxilo OH^- (Ec. 3), produciendo el radical OH^\bullet , que se encarga de los procesos de oxidación (Figura 1) [3, 17,23]. Por otro lado, los electrones (e^-) al reaccionar con oxígeno molecular para generar el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que también puede actuar en la oxidación de materia orgánica y de bacterias (Ec. 4) [19].



Los pares fotogenerados (e^-_{bc}) - (h^+_{bv}) que no alcanzan a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie, se recombinan impidiendo que puedan involucrarse en las reacciones redox, que conllevan a la formación de especies oxidantes. [3,10,18]

Los productos de las reacciones redox (radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno, superóxido, etc.) llamados especies reactivas del oxígeno (ROS) pueden provocar graves daños sobre diversos microorganismos [12,16]. Las ROS son capaces de romper o dañar células, funciones virales o estructuras de las mismas provocando así la inactivación de numerosos microorganismos. [12,16]

Figura 1. Esquema de los procesos redox que se presentan en la interfaz semiconductor–electrolito. Fuente. [9]



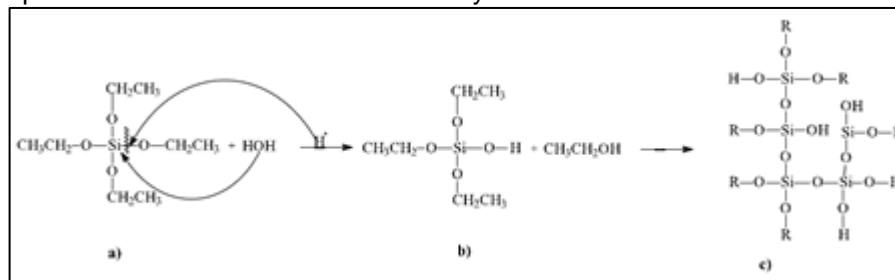
Fuente. [15]

Por otra parte, para la elaboración de textiles fotobactericidas, se han empleado textiles comerciales de uso común, dentro de los que se encuentran: poliéster, algodón, lana y nylon [4,14], estos textiles deben tener dos características: estabilidad y actividad fotobactericida. Estas propiedades dependen del método de fijación del fotocatalizador. En la actualidad, una técnica muy utilizada para la fijación del TiO_2 en dichos textiles es el método sol-gel, y se puede describir como la preparación de una dispersión o sol a temperatura ambiente para la obtención de óxidos metálicos, nitratos entre otros a partir de un precursor [2].

En un proceso sol-gel, el precursor de los óxidos metálicos experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal o sol y su transición a gel; normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizador de las reacciones anteriores, esto debido a que en medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, etc) tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente, y cuando se forma un gel se obtienen materiales macroporosos. Cuando el medio es ácido el tamaño de las partículas permanece constante durante la formación del gel, pueden tener un diámetro entre 10 y 30 Å. [20]. En este sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, de 1 a 1.000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulómbicas y estéricas; el sol es estabilizado por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores [2, 4].

En la Figura 2 se puede apreciar los cambios experimentados por el tetraétilortosilicato (TEOS precursor del SiO₂) en la formación del sol-gel en medio ácido sometido a reacciones de (a) hidrólisis y (b) condensación, formando enlaces de Si-OH que reaccionan con un alcohol dando como resultado una red ordenada de enlaces Si-O-Si (siloxano) [15]; luego de estas reacciones se procede a la adición del semiconductor el cual le aportará las características fotobactericidas que se activarán al ser irradiadas bajo luz solar.

Figura 2. Esquema de las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS.



Fuente: [15]

Se ha encontrado que la inclusión de aglomerados metálicos o semiconductores promete nuevas aplicaciones en muchos campos científicos. La nula reactividad química de la matriz del SiO_2 se debe a una mínima interacción entre la matriz y los aglomerados huéspedes, ya que estos pueden interactuar libremente entre ellos. En realidad en una matriz tetraédrica las moléculas o partículas incrustadas están, en la mayoría de los casos, meramente atrapadas por efectos estéricos que actúan en conjunto con fuerzas tipo van der Waals o enlaces de hidrógeno. [7]

Para la fijación del recubrimiento a la tela, se han desarrollado estudios acerca de un método de impregnación en el textil por inmersión-difusión de un sol-gel de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [8], el cual reúne características de los dos compuestos, por un lado las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , que presenta un efecto pantalla a la radiación ultravioleta, actuando como fotocatalizador hacia el exterior de las películas y protegiendo al polímero de esta radiación, la cual puede degradarlo; así mismo las propiedades fisicoquímicas de SiO_2 , permiten estabilizar las cargas generadas (pares electrón-hueco) en el fotocatalizador, protegiendo de esta manera al polímero y además incrementando el área superficial de las películas. [8]

Finalmente, el método de inmersión-difusión consiste en depositar la mezcla sol-gel en un recipiente y sumergir con velocidad controlada el material a recubrir, dejarlo en esta solución el tiempo necesario o considerado, para que esté en contacto con la mezcla y posterior a esto retirar el material a la misma velocidad con la que fue inmerso, formándose lentamente una película que cubre la superficie del textil y por último se deja secar, logrando que se fije y recubra el material lo más uniforme posible [6,14].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la preparación, caracterización y evaluación fotocatalítica de textiles fotobactericidas a diferentes tiempos de inmersión y concentraciones.

2.1 Modificación del textil comercial con SiO₂-TiO₂

2.1.1 Preparación del sol-gel SiO₂-TiO₂

Para la elaboración del sol-gel SiO₂-TiO₂ se mezclaron los siguientes reactivos: Isopropanol (isop-OH, Merck), agua destilada (Ad), tetraétilortosilicato (TEOS, Merck) y ácido clorhídrico 3M (HCl, Merck) con las siguientes relaciones molares $\frac{Isop-OH}{TEOS} = 4,86$, $\frac{HCl}{TEOS} = 0,04$, $\frac{Ad}{TEOS} = 1,97$, y permanecieron tapados y agitados a 100 rpm durante 24 h hasta formar un gel de SiO₂. Finalmente, para las pruebas preliminares a este gel se le adicionó TiO₂ a una concentración de 9.6 % en peso y se agitó a 100 rpm hasta alcanzar una mezcla homogénea de SiO₂-TiO₂. En las pruebas posteriores con la finalidad de apreciar el efecto que tiene sobre la inactivación fotocatalítica del microorganismo se varió la concentración del catalizador en la preparación del sol-gel SiO₂-TiO₂ agregando para cada sol-gel 7.8 y 11.4% en peso de TiO₂ respectivamente.

2.1.2 Recubrimiento del textil comercial

Muestras de 9 cm² de un textil comercial (poliéster: algodón 70:30) fueron sumergidas a 1mm/s en la mezcla de SiO₂-TiO₂ por periodos de 2, 3, 4, 5.5, y 12.5h [15] en agitación constante. Seguidamente, las muestras de textil recubiertas con SiO₂-TiO₂ fueron secadas a 30±2 °C durante 15 min. Finalmente, fueron enjuagadas sumergiéndolas en agua destilada y secadas nuevamente a 100 °C. Adicionalmente, el textil recubierto con TiO₂-SiO₂ fue lavado con agua a chorro y sonicado (ELMA ULTRASONICS modelo LC-30H) durante 15 min para

retirar las partículas de TiO_2 débilmente adheridas. Entre cada lavado las muestras fueron pesadas para determinar la cantidad de recubrimiento adherido al textil mediante inmersión en el sol-gel.

2.2 Caracterización del textil recubierto con $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

En esta sección se presentan las técnicas usadas para caracterizar las muestras de textil inmerso durante 4h en la mezcla con una concentración de 9.6 % en peso TiO_2 en el sol-gel.

2.2.1 Espectroscopía infrarrojo (FTIR- ATR)

Con esta técnica se identificaron los grupos funcionales presentes en la muestra de textil recubierto. Para ello, las muestras fueron irradiadas con un haz de luz (láser de Ne-He) con una longitud de onda entre los 6000 y 500 cm^{-1} ; con el fin de que el poliéster no sufriera ningún daño se utilizó una celda ATR (Atenuated Total Reflectance) equipada con un cristal ZnSe que funciona bien para la mayoría de sustancias orgánica e inorgánicas. El equipo usado para realizar la espectroscopía fue un Bruker modelo Tensor 27 FTIR complementado con Platinum ATR Bruker y el tratamiento de los datos se realizó con el programa Bruker OPUS (Optical User Software) Data Collection.

2.2.2 Microscopía óptica (MO)

Esta técnica se usó para observar tanto las fibras del textil sin recubrir como la distribución del recubrimiento en la superficie del textil. Para ello, se utilizó un microscopio óptico modelo NIKON Labophot 2A trinocular con objetivos de 4x, 10x, 40x, 100x plan acromáticos, lámpara de halógeno 6V - 30W y equipado con una cámara digital Nikon N6006 AF.

2.2.3 Microscopía de barrido electrónico y Espectroscopía de energía dispersa de rayos x (SEM - EDS)

Este estudio se realizó con el fin de obtener micrografías de la superficie del textil recubierto y realizar un microanálisis composicional tanto cualitativo como semicuantitativo mediante imágenes y relaciones estequiométricas elementales

respectivamente. Se empleó un microscopio de barrido electrónico FEI Quanta™ FEG modelo 650 compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, electrones retrodispersados y analizador de EDS rayos X; maneja condiciones de alto vacío (6^{-4} Pa) y bajo vacío (10 – 130Pa), una resolución de 6 hasta 100000x, un voltaje de 200V a 30 kV y un pico de corriente \leq 200 nA continuamente ajustable.

2.3 Evaluación fotocatalítica

En esta sección se muestran los materiales, técnicas y equipos para realizar la evaluación fotocatalítica de los textiles modificados con propiedades fotobactericidas a diferentes tiempos de inmersión y concentración.

2.3.1 Cultivo de la cepa bacteriana Escherichia coli ATCC11229

La cepa bacteriana usada como microorganismo modelo fue *E. Coli* ATCC 11229. Dos colonias de la cepa bacteriana se inocularon en 5 ml de medio nutritivo Luria Bertani (LB: 1g de triptona (Oxoid); 0,5g de extracto de levadura (Oxoid) y 1 g de NaCl (Carlo Erba) diluidos en 100 mL de agua destilada) y se incubaron durante 8 h a 35°C con agitación constante a 100 rpm en condiciones aeróbicas. El caldo de cultivo resultante se adicionó a 25 mL de LB fresco y se dejó en incubación durante 15 h a las mismas condiciones de agitación y temperatura hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento. Seguidamente, 1 mL del cultivo resultante se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min; se recuperó el *pellet* de biomasa el cual se lavó dos veces con 1 ml de solución salina (0,85 g NaCl diluidos en 100 mL de agua destilada) previamente esterilizada y se suspendió nuevamente en 1 ml de agua esterilizada. La concentración final del microorganismo fue de 10^7 Unidades Formadoras de Colonias/mL (UFC/mL)

2.3.2 Reacción de fotodesinfección

La evaluación de la actividad fotobactericida se realizó mediante la inactivación fotocatalítica de *E. coli*; las muestras del textil recubierto con SiO₂-TiO₂ fueron contaminadas con 10^7 UFC/mL (C_0) de la cepa bacteriana y posteriormente

irradiadas a 250 W/m^2 en una cámara de simulación solar (suntest CPS+, con control de temperatura, irradiación entre 300 a 800 nm y 7% de fotones emitidos UV-A). Cada 30 min, una muestra fue aislada de la luz para determinar la cantidad de microorganismos sobrevivientes (C) mediante siembra en Agar recuento (Merck) y conteo en placa por microgota. Adicionalmente, se hicieron reacciones de referencia en ausencia de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y en la oscuridad.

Cada muestra de textil recubierto durante 4h de inmersión y a diferentes concentraciones fue evaluada 3 veces con el fin de conocer la estabilidad del textil recubierto. Previo a cada reevaluación, las muestras fueron enjuagadas con un chorro de agua destilada, sonicadas durante 15 min y esterilizadas.

Por otra parte, se determinó el tiempo de desinfección efectivo TDE_{24} que corresponde al tiempo mínimo al que deben irradiarse los textiles contaminados con *E. coli*, para que después de un periodo de 24 h en oscuridad no se evidencie el recrecimiento de la bacteria. (Anexo A)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

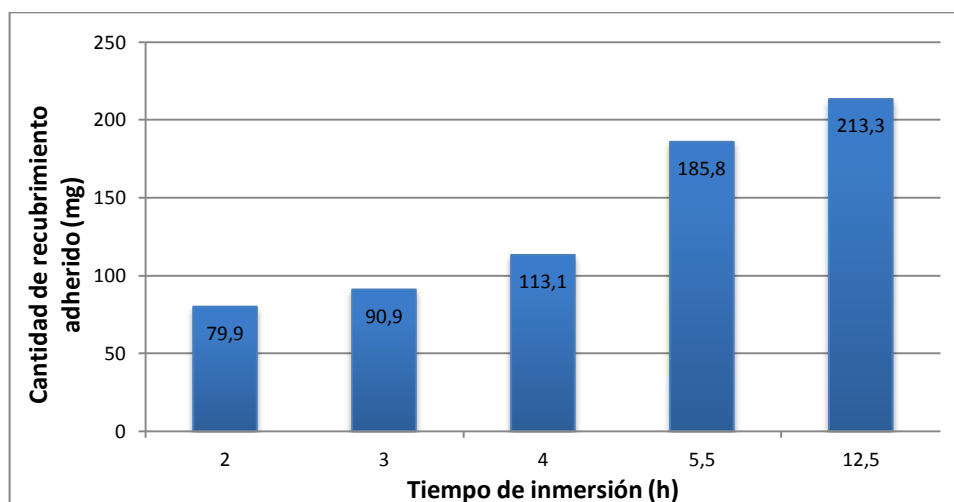
En esta sección se presentan, analizan y discuten los resultados correspondientes a: i) la cantidad de recubrimiento adherido y evaluación fotocatalítica a diferentes tiempos de inmersión del textil en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, ii) la caracterización de algunas muestras recubiertas a 4 horas de inmersión y iii) el efecto de la concentración de TiO_2 (7.8-11.4% en peso) en el sol-gel sobre la evaluación fotocatalítica y la estabilidad del textil modificado.

3.1 Pruebas preliminares

Se presentan los resultados de las pruebas de evaluación fotocatalítica respecto a la cantidad de recubrimiento adherido, variando el tiempo de inmersión de las telas recubiertas con sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

La Figura 3 muestra los resultados de la masa del recubrimiento adherido al textil, en función del tiempo que permanecieron inmersas en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a la concentración de 9.6% en peso de TiO_2 .

Figura 1. Masa del recubrimiento adherido a la superficie del textil en función del tiempo de inmersión en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a una concentración de 9.6% en peso de TiO_2 .



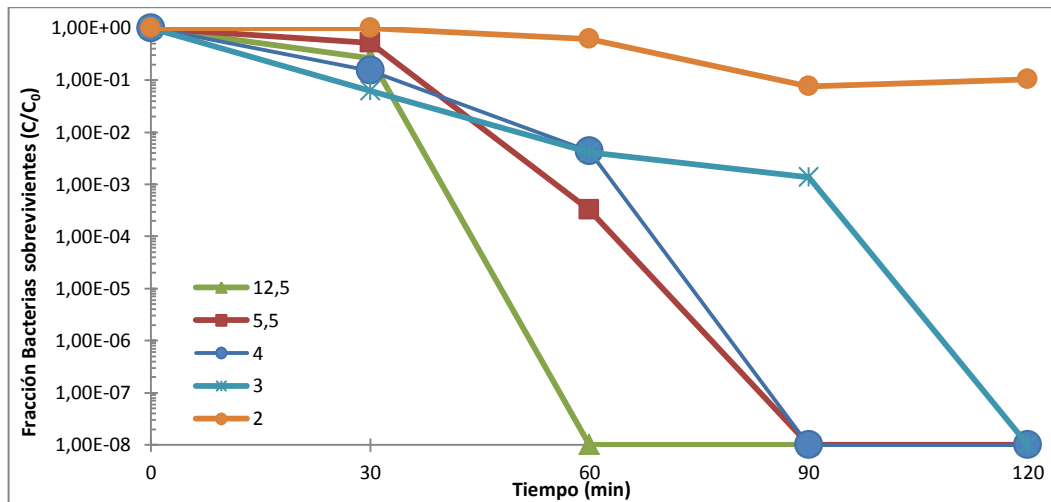
Fuente: Los autores.

En la Fig. 3 se observa que la cantidad de recubrimiento que se le adhiere al textil es proporcional al tiempo de inmersión que permanece en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; aquellas muestras que fueron recubiertas durante 2, 3 y 4 h presentaron una cantidad de recubrimiento menor en comparación con la de 12,5 h de inmersión. De igual forma entre el tiempo de 4 y 5.5 h de inmersión se presenta un aumento considerable de la masa del recubrimiento adherido a la tela, en comparación a los otros tiempos de inmersión. Posiblemente este aumento se deba a la cantidad de aglomerados que se depositan en la superficie del textil, ya que después de 5.5h de inmersión posiblemente el poliéster se satura de recubrimiento lo que se refleja en la disminución de la difusión de masa del sol-gel al textil y por ende menor cantidad de recubrimiento adherido. Mejía et al. [15] reportaron que existe una fuerte dependencia entre el tiempo de inmersión y la cantidad de aglomerados de TiO_2 formados sobre el textil, es decir, a mayor tiempo de inmersión más cantidad de aglomerados y masa adherida al textil. Sin embargo la uniformidad del recubrimiento aumenta cuando los tiempos de inmersión disminuyen, haciendo posible que en la interface textil- SiO_2 existan interacciones fisicoquímicas que mejoren su estabilidad como lo reportan Fengyan Li et al. [11], quienes determinaron que la adherencia de una capa de sílice sobre sustratos de tela sintética, es principalmente, el resultado de afinidades termodinámicas como interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno.

En la Figura 4. se muestran las curvas de desinfección (fracción de bacterias sobrevivientes (C/C_0) vs. tiempo de irradiación) de los textiles modificados a diferentes tiempos de inmersión en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$; se observa un aumento en la inactivación de *E. coli* a medida que aumenta el tiempo de inmersión de tela en el sol-gel; esto posiblemente se deba a que la difusión entre la tela y el sol-gel aumenta mientras más tiempo permanezca inmersa en el sol-gel, por consiguiente habrá mayor cantidad de catalizador que será activado con la luz UV, sin embargo el recubrimiento no es visiblemente uniforme para tiempos de inmersión elevados. Por tal motivo se centró la atención en las muestras recubiertas a las inmersiones

de 4 y 5 h ya que presentaron actividad fotobactericida adecuada, puesto que inactivaron completamente los microorganismos en un tiempo de 90 min y la superficie del textil presentaba ligera uniformidad.

Figura 2. Fracción de bacterias sobrevivientes (C/C_0) vs. tiempo de irradiación, durante la inactivación fotocatalítica de las muestras de textil recubierto (concentración de 9.6% en peso de TiO_2) a los tiempos de inmersión de 2, 3, 4, 5.5, y 12.5 h .



Fuente: los autores.

Al emplear la actividad fotobactericida y la cantidad de masa adherida a la superficie del textil como parámetros para seleccionar un tiempo de inmersión adecuado, se encontró que la muestra que arrojó unos resultados satisfactorios fue la que se trabajó con 4 h de inmersión y que ganó 113,1 mg de masa, puesto que presentó inactivación de *E. coli* luego de 90 min bajo irradiación simulada, comparado con la muestra de 5.5 h de inmersión que obtuvo 185,3 mg de recubrimiento pero presentó el mismo tiempo de irradiación para la inactivación del microorganismo. Posiblemente a 4 horas de inmersión se presente una distribución ligeramente homogénea del TiO_2 en la superficie del textil lo que evita la formación de un gran número de aglomerados de fotocatalizador favoreciendo la actividad fotocatalítica en la inactivación del microorganismo.

La caracterización de: i) las muestras sin recubrimiento, ii) con un recubrimiento sólo del gel de SiO₂, y iii) recubierta a una concentración de 9.6 % en peso de TiO₂ en el sol-gel; se realizó para el tiempo de inmersión de 4 h del textil en el sol-gel SiO₂-TiO₂.

3.2 Caracterización del recubrimiento del poliéster

3.2.1 Espectroscopía infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

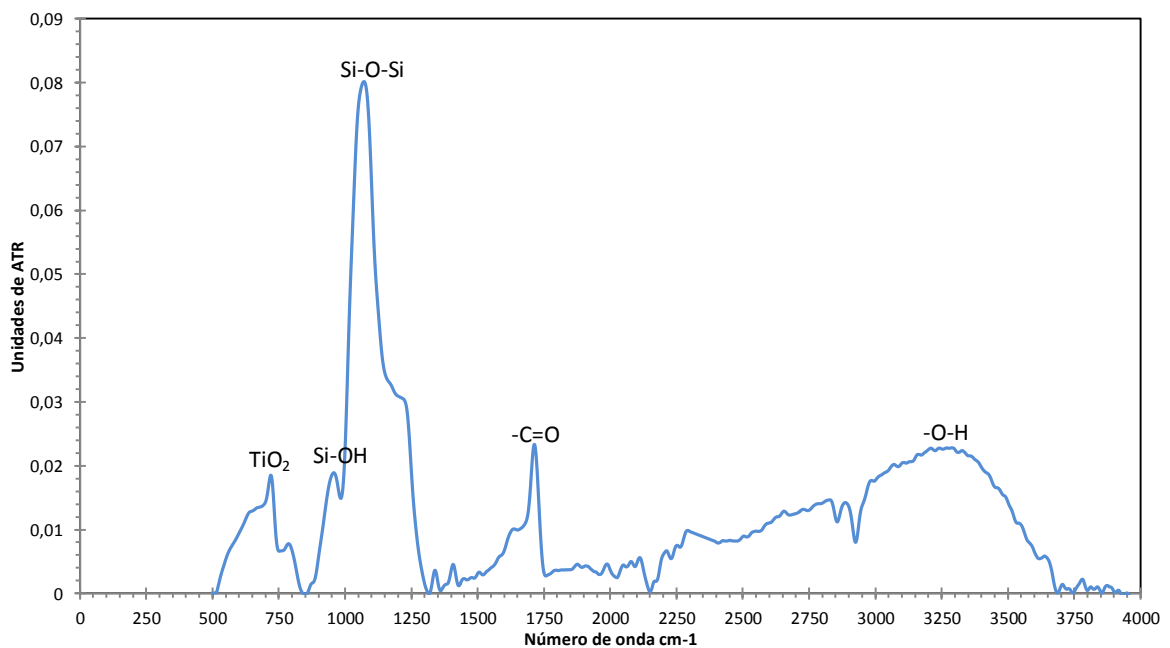
En la Figura 5 se presenta un espectro FTIR- ATR característico para la muestra recubierta a una concentración 9.6% en peso de TiO₂ en el sol-gel durante un tiempo de inmersión de 4 horas.

Se observa que el espectro presenta una banda ubicada a los 3290.9 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los enlaces -O-H característico de los alcoholes, el cual se atribuye a las cadenas de celulosa que posee el algodón, el cual es parte del poliéster comercial empleado [5]. La banda a los 2887.04 cm⁻¹ está relacionada a las tensiones simétricas y asimétricas correspondientes a los enlaces -C-H- ó CH₂ [14]. A un número de onda de 2109.39 cm⁻¹ se encuentran vibraciones características de los enlaces =C-H. La banda encontrada a los 1713.68 cm⁻¹ posiblemente está relacionada con los esteres saturados debido a las vibraciones del grupo carbonilo (-C=O) [15]. Alrededor de los picos 1600-1400 cm⁻¹ se observa combinaciones de las vibraciones asociadas a las bandas de los enlaces -C-H posiblemente asociadas con el anillo bencénico de la estructura del polímero [15], en este espectro se encuentra a los 1407.35 cm⁻¹. Las bandas alrededor de 1330-1240 cm⁻¹ y 1160-1080 cm⁻¹ están relacionadas con las vibraciones del grupo éster. En el pico 1071.76 se encuentran vibraciones ligadas a Si-O-Si (enlaces siloxano, característicos a la reacción de condensación del TEOS) puesto que entre las bandas 1180-1050 cm⁻¹ se han encontrado vibraciones de las tensiones simétricas y asimétricas [14]. La banda 958.38 cm⁻¹ fue asignada a las elongaciones de Si-OH (enlaces silanol correspondientes a la reacción de hidrólisis del precursor) ó es posible que sean grupos Si-O

sobrepuestos o perturbados por elongaciones de Si-O-Si [13]. A los 720.41 cm^{-1} se relaciona con la banda del TiO_2 debido a que las vibraciones de estos enlaces se encuentran en el rango de $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ [14].

La presencia de los grupos funcionales $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{C}-\text{H}$ posiblemente son característicos de la naturaleza del poliéster empleado, por otra parte encontrar Si-O-Si y Si-OH garantiza la presencia de los enlaces correspondientes a la formación del gel después de la hidrólisis del precursor (TEOS); además la banda característica del TiO_2 confirma la permanencia del fotocatalizador en el textil.

Figura 3. Espectro FTIR- ATR del poliéster recubierto con el complejo sol- gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.



Fuente: Los autores.

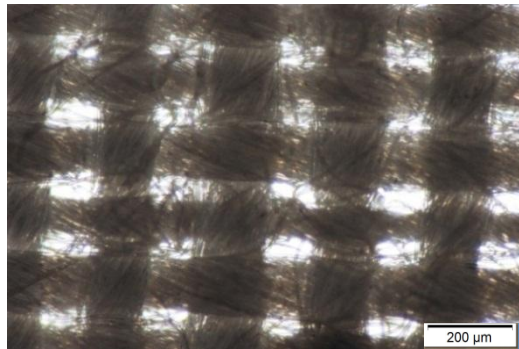
3.2.2 Microscopía Óptica (MO)

En la Figura 6 Se observan las imágenes de MO, la figura a) muestra el poliéster sin recubrimiento para garantizar que la tela no presenta impurezas en la superficie, la figura b) el poliéster recubierto sólo con el gel de SiO_2 (sin fotocatalizador), donde se puede apreciar una capa más brillante sobrepuesta en las fibras del textil, por último la imagen c) el poliéster recubierto a una

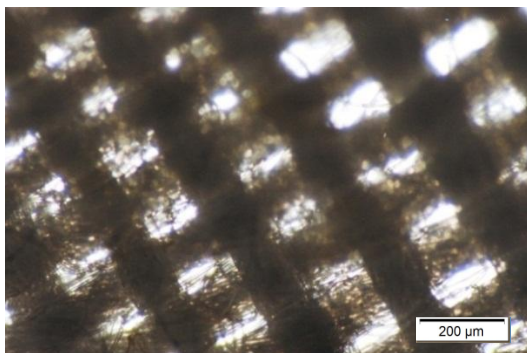
concentración de 9.6% en peso de TiO_2 en el sol-gel, en la cual se aprecia gran uniformidad en el recubrimiento sin embargo hay algunos aglomerados de TiO_2 tanto en los hilos como en los espacios entre los hilos del textil.

Con estas imágenes se puede inferir que la formación del gel de SiO_2 si puede facilitar la adherencia del fotocatalizador en el textil ya que recubre toda su superficie, además se observa que el catalizador queda atrapado entre las fibras del textil y se encuentra formando aglomerados; la cantidad y el tamaño de estos aglomerados puede depender de la concentración de TiO_2 en el sol-gel con el que se recubre la tela.

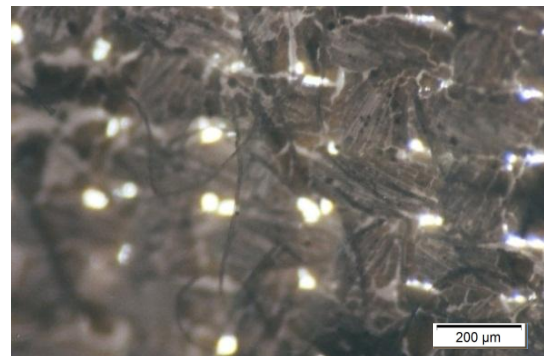
Figura 4. Imágenes de microscopio óptico a 4x de las muestras a un tiempo de inmersión de 4 h a) poliéster sin recubrimiento, b) poliéster con recubrimiento del gel de SiO_2 , c) concentración 9.6% en peso de TiO_2 en sol-gel



a)



b)



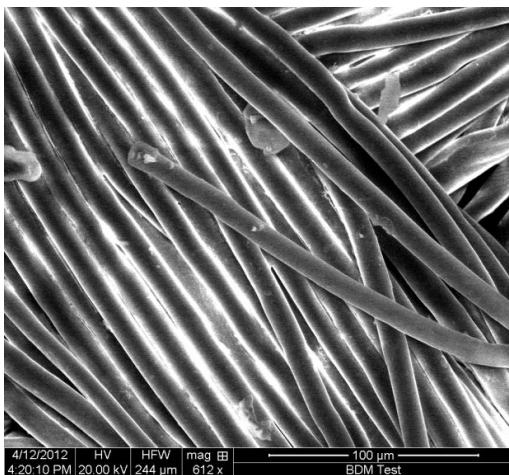
c)

Fuente: Los autores.

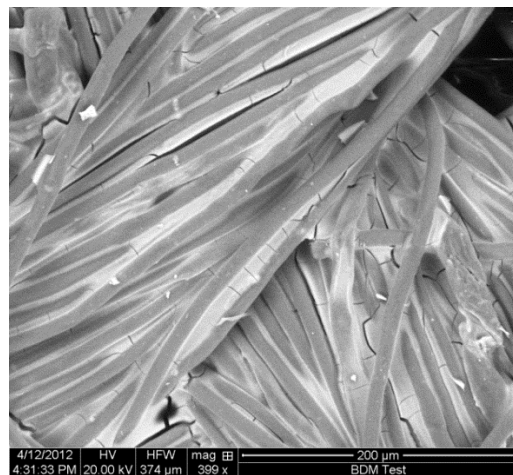
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia dispersa de energía de rayos X (EDS)

En la Figura 7 se muestran las imágenes tomadas con el microscopio de barrido electrónico; en la micrografía a) poliéster sin recubrimiento, se observa las fibras del textil totalmente lisas; en la micrografía b) poliéster recubierto con el gel de SiO_2 , se aprecia claramente que entre las fibras de la tela se encuentra el SiO_2 sintetizado en el sol-gel, por último en la imagen c) poliéster recubierto a la concentración de 9.6% en peso de TiO_2 en el sol-gel, se evidencia una distribución ligeramente uniforme del TiO_2 entre las fibras del textil [15,14], situación que se ponía en duda con las micrografías ópticas ya que por su poca resolución se podría pensar que el fotocatalizador sólo quedaba en los espacios entre las fibras del material.

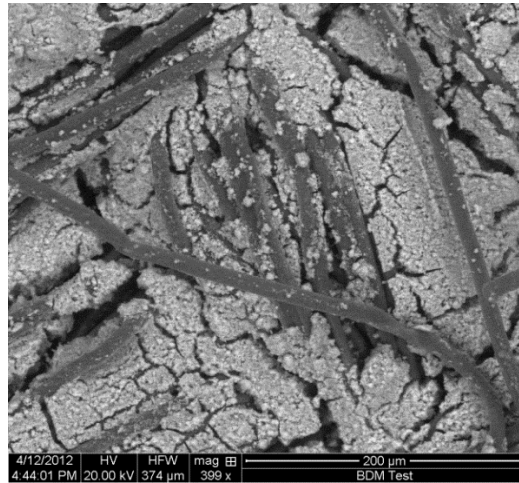
Figura 5. imágenes de microscopio de barrido electrónico de las muestras a un tiempo de inmersión de 4 h a 200 μm a) poliéster sin recubrimiento, b) poliéster con recubrimiento del gel de SiO_2 , c) concentración 9.6% en peso de TiO_2 en sol - gel.



a)



b)



c)

Fuente: Los autores.

De la Fig. 7 se confirma lo expuesto en la MO acerca de la función del gel de SiO_2 en el textil, ya que este se distribuye de manera uniforme en la superficie del poliéster depositándose entre las fibras del textil y sobre ellas como se aprecia en la micrografía (b), aspecto que le otorga al fotocatalizador una superficie uniforme para adherirse al textil, sin embargo, cuando se observa el textil recubierto con el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ la uniformidad ya no es la misma debido a las aglomeraciones de fotocatalizador que se presentan en algunas de las fibras; con esto también se confirma que el TiO_2 se deposita en forma de aglomerados ya que las partículas de TiO_2 tienen un tamaño de 200 nm .

En la Tabla 1 se presenta los porcentajes en peso de los elementos presentes en un área determinada del textil modificado, mediante la técnica SEM-EDS de las muestras a) poliéster sin recubrimiento, b) poliéster recubierto con el gel de SiO_2 , c) poliéster recubierto a una concentración 9.6% en peso de TiO_2 en el sol gel. La presencia de los elementos carbono y oxígeno se debe a la composición de las telas de poliéster, constituidas por cadenas carbonadas unidas a oxígenos, además del oxígeno proveniente del TiO_2 y el SiO_2 [15]. La aparición del Titanio y

el Silicio es debido a la presencia del TiO_2 y el SiO_2 (proveniente del TEOS) [14,15] en las fibras de las telas.

Tabla 1. Porcentajes en peso de los elementos encontrados en la muestra caracterizada mediante la técnica SEM-EDS

MUESTRA	% Peso	% Peso	% Peso	% Peso	TOTAL
	C	O	Si	Ti	
a	62.5	37.5			100.00
b	45.78	38.94	15.27		99.99
c	23.82	36.26	16.93	22.99	100.00

Fuente: Los autores.

Con esta prueba se confirma la presencia de Si y Ti correspondiente al SiO_2 y el TiO_2 respectivamente en el textil y la proporción exacta en que se encuentran, garantizando así que el recubrimiento del textil si tiene la misma concentración del sol-gel.

Todas las caracterizaciones anteriores comprueban que el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, se encuentra presente en la superficie del textil con una ligera uniformidad aunque el fotocatalizador se presente en forma de aglomerados, lo que da origen a pequeñas grietas en el recubrimiento que está en la superficie del textil.

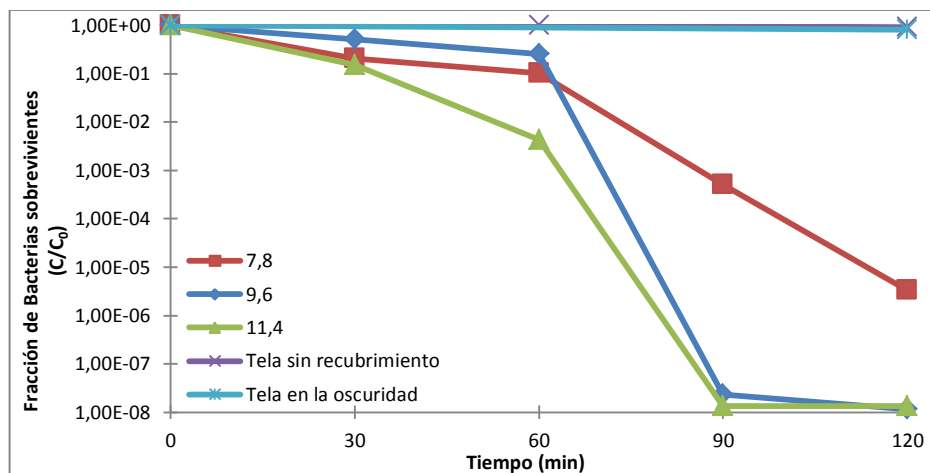
3.3 Evaluación fotocatalítica de los textiles a diferentes concentraciones de TiO_2 en el sol-gel.

En esta sección se presentan los resultados de las muestras recubiertas a 4 h de inmersión, a las concentraciones entre 7.8 y 11.4 % en peso TiO_2 en el sol-gel y se les realizó la evaluación fotocatalítica y pruebas de estabilidad del textil recubierto.

En la Figura 8 se muestran los resultados de la evaluación fotocatalítica de los textiles recubiertos a 4 h de inmersión y a las concentraciones de 7.8, 9.6, y 11.4 % en peso de TiO_2 en el sol-gel. Se observa que a las concentraciones de 9.6 y 11.4% en peso de TiO_2 en el sol-gel se inactivó el microorganismo luego de 90 min de irradiación, mientras que a una concentración de 7.8% en peso de TiO_2 en el

sol-gel, no se alcanza a presentar inactivación total de *E. coli* transcurridos 120 min de irradiación solar simulada. Estos resultados indican que un aumento de la concentración por encima de 9,6% en peso de TiO_2 no mejora significativamente la actividad del textil posiblemente porque esta concentración es suficiente para llevar a cabo la inactivación del microorganismo a un tiempo menor de 120 min de irradiación; elevar la concentración(11.4% en peso de TiO_2 en el sol-gel) de fotocatalizador en el sol-gel por encima de este valor posiblemente lleve a una saturación de recubrimiento en la superficie del textil, lo que refleja en la evaluación fotocatalítica cambios tan leves en la curva de inactivación de *E. coli* que tienden a converger a un tiempo de irradiación de 90 min.

Figura 6. Evaluación fotocatalítica (1 uso) del textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de g TiO_2 en el sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 4 horas de inmersión.

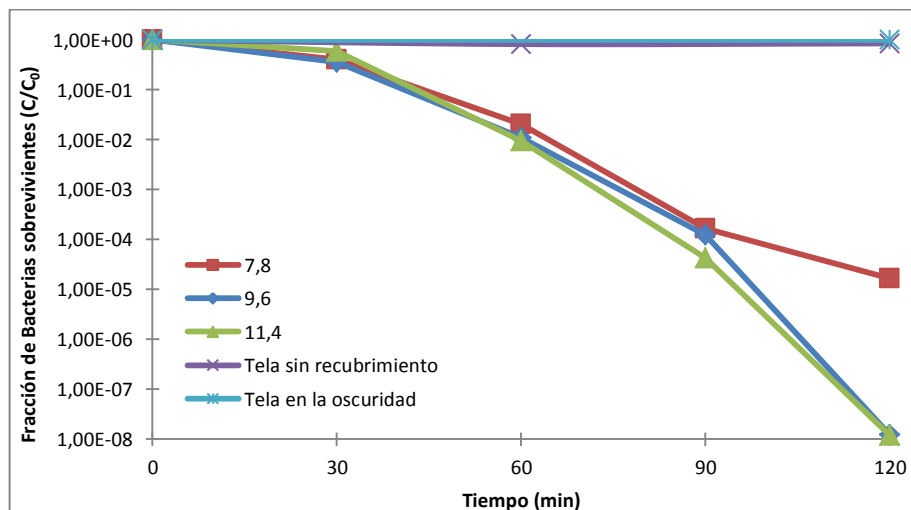


Fuente: Los autores.

La estabilidad fue verificada por la pérdida de actividad durante los usos de los textiles recubiertos. Para esto se usó una muestra ya evaluada fotocatalíticamente, a la cual se le realizó un lavado con agua a chorro y sonicado para remover algunas partículas que se desprendieron durante la manipulación del textil (primera evaluación fotocatalítica) y se le realizó nuevamente la evaluación fotocatalítica.

En la Figura 9 se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica (2 uso) de los textiles recubiertos a 4 h de inmersión y a las concentraciones de 7.8, 9.6, y 11.4 % en peso de TiO_2 en el sol-gel. Se aprecia que a 120 min de irradiación, la muestra recubierta a una concentración 7.8% en peso de TiO_2 en el sol-gel continua sin presentar inactivación del microorganismo transcurrido 120 min de irradiación solar simulada, en comparación a las muestra recubiertas a las concentraciones de 9.6 y 11.4 % en peso de TiO_2 en el sol-gel, que aunque hayan requerido de 30 min más de irradiación comparado con la primera evaluación fotocatalítica lograron inactivar el microorganismo. Se puede inferir que al realizarle un segundo uso al textil recubierto se sigue presentando la inactivación de *E. coli*. incluso variando la concentración entre 9.6 y 11.4% en peso de TiO_2 en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Figura 7. Evaluación fotocatalítica (2 uso) del textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de g TiO_2 en el sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 4 horas de inmersión previamente evaluado fotocatalíticamente.

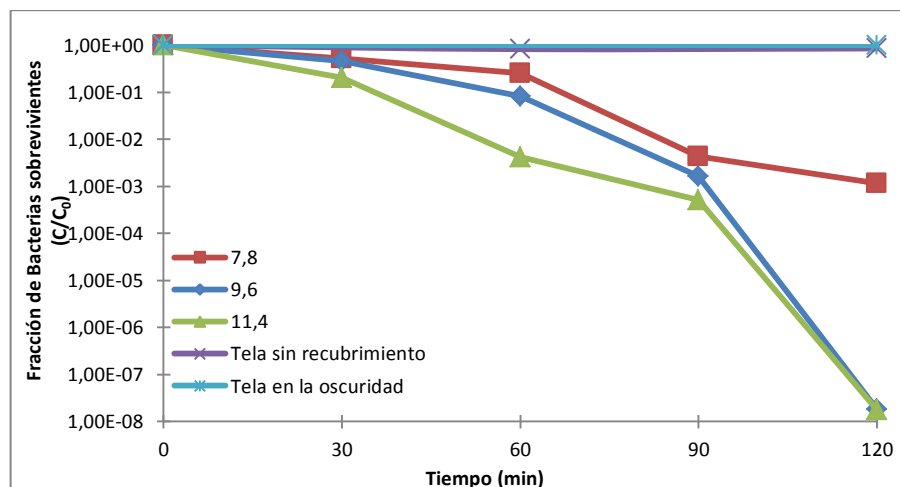


Fuente: Los autores.

Se realizó otra evaluación fotocatalítica (3 uso) a los textiles que fueron evaluados por segunda vez, con el fin de apreciar tanto su evaluación fotocatalítica como su estabilidad luego de tres usos.

En la Figura 10 se muestran los resultados de la evaluación fotocatalítica para los textiles recubiertos a 4 h de inmersión evaluados por tercera vez y a las concentraciones de 7.8, 9.6, y 11.4 % en peso de TiO_2 en el sol-gel. Se observa una tendencia en los resultados, ya que se presentan los mismos tiempos de inactivación (120 min) que en la segunda evaluación fotocatalítica para las concentraciones de 9.6 y 11.4% de TiO_2 en el sol-gel; y a la concentración de 7.8 % en peso de TiO_2 no se presenta inactivación del microorganismo transcurrido 120 min de irradiación solar simulada. Se puede concluir que luego de tres evaluaciones fotocatalíticas se encontró estabilidad en los textiles modificados e inactivación de *E. coli* luego de 120 min de irradiación solar simulada; además variar la concentración de 9.6 a 11.4% en peso de TiO_2 en el sol-gel no mostró un cambio significativo en la cinética de desinfección, por el contrario se evidenciaron tiempos de inactivación del microorganismo iguales para estas dos concentraciones.

Figura 8. Evaluación fotocatalítica (3 uso) del textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de TiO_2 en el sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a 4 horas de inmersión evaluado fotocatalíticamente por segunda vez.



Fuente: Los autores.

De las gráficas de la evaluación fotocatalítica se puede inferir que utilizar un mismo textil recubierto a las concentraciones de 7.8, 9.6 y 11.4% en peso de TiO_2

en sol-gel a 4 horas de inmersión para someterlo a tres evaluaciones sucesivas de inactivación de microorganismos (3 usos) no pierde su fotoactividad frente a la bacteria *E. coli*, es decir presentan estabilidad, esto puede ser atribuido a las propiedades dadas por el gel de SiO₂ quien es el principal responsable de la fijación del fotocatalizador a la superficie del textil. Sin embargo, hay que mencionar que se presenta una ligera pérdida de masa menor al 0.5% del total del recubrimiento puesto que entre evaluación y evaluación fotocatalítica del textil modificado se le da un tratamiento fuerte como se haría con un textil de uso común, lo que hace que se caigan algunas partículas del recubrimiento de la superficie del textil [2,5]. De igual forma el textil no sufre ninguna coloración, ni cambios en su estructura lo que indica que el sol-gel brindó protección a los ataques de fotocorrosión por parte del TiO₂. Deyong Wu y colaboradores [5], reportan un sistema TiO₂/algodón al que se le realizó 3 ciclos que constan de lavado y evaluación fotocatalítica (Inactivación de un microorganismo) del textil recubierto, el cual no presentó una reducción considerable en su capacidad fotobactericida; llegando a la conclusión que existe una adhesión compacta de las partículas del TiO₂ a la superficie del algodón.

4. CONCLUSIONES

La combinación del método sol-gel con el agregado de catalizador comercial (TiO_2 Degussa P-25) mediante la técnica de inmersión-difusión produjo recubrimientos de TiO_2 de notable adherencia y la inactivación de *E. coli* a radiación solar simulada baja (250 w/m^2).

El incremento de la fotoactividad del textil recubierto depende del tiempo de inmersión que dura la tela en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (para un rango entre 2 y 4 h). Esto se atribuye a que existe una fuerte dependencia entre el tiempo de inmersión y la cantidad de aglomerados de fotocatalizador formados en la superficie del textil.

Los textiles fotobactericidas recubiertos durante 4 h de inmersión y con variaciones en la concentración entre 9.6 y 11.4 % en peso de TiO_2 en el sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, presentaron estabilidad después de ser evaluados fotocatalíticamente 3 veces, garantizando la inactivación de *E. coli*.

5. RECOMENDACIONES

Emplear fotocatalizadores dopados con plata (Ag) o cobre (Cu) con el objetivo de ampliar la absorción de luz hacia el rango visible del espectro, adicionalmente la fotoactividad se ve favorecida por la acción bacteriostática de la Ag capaz de inhibir el crecimiento bacteriano incluso en ausencia de luz.

Funcionalizar el textil por medio de la fotocatalisis, con el fin de introducir grupos polares capaces de enlazar óxidos de forma estable en su superficie; beneficiando la preparación de textiles fotobactericidas y específicamente, favoreciendo la adhesión e inmovilización en poliéster del sol-gel $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

ANEXOS

ANEXO A. TIEMPOS DE DESINFECCION EFECTIVOS (TDE₂₄) PARA LOS TEXTILES MODIFICADOS CON EL SOL-GEL SiO₂-TiO₂.

En la tabla 1. Se muestra los tiempos de desinfección efectiva para los textiles modificados con el sol-gel SiO₂-TiO₂ bajo una intensidad de radiación solar simulada.

Los textiles inmersos durante 4h en el sol-gel SiO₂-TiO₂ presentan mejor tiempo de desinfección efectiva que aquellos con un tiempo de inmersión menor. Además para las concentraciones entre 9.6 y 11.4 % en peso de TiO₂ en el sol-gel se presenta el mismo tiempo de desinfección efectiva.

Tabla 1. Tiempos de desinfección efectivos

RADIACION	Tiempo de inmersión del textil en sol gel (h)	TDE₂₄ (h)
Solar simulada a 250 w/m²	2	No alcanzado
	3	2
	4	1.5
	5.5	1.5
	12.5	1
<i>Para tiempo inmersión de 4 h del textil en el sol-gel</i>		
RADIACION	% en peso de TiO₂ en el sol-gel	TDE₂₄ (h)
Solar simulada a 250 w/m²	7.8	No alcanzado
	9.6	1.5
	11.4	1.5

Fuente: Los autores.

REFERENCIAS

- [1] A. Bozzi, T. Yuranova a, I. Guasaquillo a, D. Laubb, J. Kiwi. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation
- [2] A. Fernández, A. Guzmán. *Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel*, trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2007. pp. 19.
- [3] C. A. Castro. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de titanio. Propuesta de Tesis Doctoral. 2009.
- [4] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Ed. Academic Press Inc. 1991. pp. 30-34.
- [5] D. Wu, M. Long, J. Zhou, W. Cai, X. Zhu, C. Chen, Y. Wu. Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3728–3733.
- [6] H. Schmidt, M. Mennig. Wet Coating Technologies for Glass. INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany. [En línea]. <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm> (acceso, marzo de 2012).
- [7] J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío* 11, 1-16, Diciembre 2000. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*.
- [8] J. M. Marín, J. A. Navío, L. A. Rios, G. Restrepo. Soporte de nuevas películas de TiO₂ y TiO₂/ SiO₂ sobre gránulos de poliéster para aplicación en Fotocatálisis. *Información Tecnológica* Vol. – 19 N°6 – 2008
- [9] J. P. CLEMENTE. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis de grado. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia.

[10] J. Wang, H. Zhao, X. Liu, X. Li, P. Xu, X. Han. Formation of Ag nanoparticles on water-soluble anatase TiO₂ clusters and the activation of photocatalysis. *Catalysis Communications* 10 (2009) 1052–1056.

[11] Li F, Xing Y, Ding X (2008) Silica xerogel coating on the surface of natural and synthetic fabrics. *Surf Coat Technol* 202:4721–4727

[12] M.A. Fox y M.T. Dulay. “Heterogeneous Photocatalysis”. *Chemical Reviews*. Vol 93. 1993. Pp 341-357.

[13] M.I. Mejía, J.M. Marín, C. Miranda, N. Zapata, G. Restrepo. Sistemas TiO₂-SiO₂/Tela de poliéster para la degradación fotocatalítica para la degradación fotocatalítica de metanol. VI Simposio Colombiano de Catálisis. 2009.

[14] M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, C. Pulgarín, J. Kiwi. Photocatalytic evaluation of TiO₂/nylon systems prepared at different impregnation times. *Catalysis Today* 161 (2011) 15–22.

[15] M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarín y J.Kiwi. Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol *Appl. Catal. B: Environmental* 94,166 (2010).

[16] M.R. Hoffmann, S. T. Martin, W.Choi and D.W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chemical Reviews*. Vol 95. 1995. Pp 69-96,

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

[18] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and

immobilized silver-TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental 93 (2009) 112–118.

[19] S. E. Reyes. Evaluación del efecto de las variables de síntesis de TiO₂ en fase líquida sobre su fotoactividad. Tesis de grado. 2009.

[20] T. López y A. Romero, “El proceso sol-gel”, Contactos, Universidad Autónoma Metropolitana, No. 6, Mayo-Agosto (1992).

[21] T. Yuranova, D. Laub, J. Kiwi. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation

[22] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laubb, J. Kiwi. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating.

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