

**DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES DE ALGODÓN CRUDO
MODIFICADOS CON TiO_2**

**CLAUDIA TATIANA DÍAZ LOBO
DIANA MARCELA ALMEIDA MONSALVE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUIMICAS
BUCARAMANGA**

2014

**DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES DE ALGODÓN CRUDO
MODIFICADOS CON TiO_2**

**CLAUDIA TATIANA DÍAZ LOBO
DIANA MARCELA ALMEIDA MONSALVE**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director:
Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE**

**Codirector
M.Sc. EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUIMICAS
BUCARAMANGA**

2014

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	15
2.1. MATERIALES	15
2.2 MODIFICACIÓN DE TEXTILES MEDIANTE LA ADHESIÓN SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS DE TiO_2	16
2.3. PRUEBAS DE AUTODESINFECCIÓN DE LOS TEXTILES MODIFICADOS CON TiO_2	17
2.3.1. Almacenamiento y preservación del microorganismo.	18
2.3.2. Cultivo y crecimiento del microorganismo.	18
2.3.3. Pruebas de inactivación bacteriana de los textiles modificados.	18
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS TEXTILES MODIFICADOS SEM	19
2.5. ESTABILIDAD DE LAS MUESTRAS	20
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1 ADHESIÓN DE TiO_2 EN LAS MUESTRAS TEXTILES	21
3.3 Estabilidad muestras textiles modificadas con TiO_2 bajo irradiación	27
4. CONCLUSIONES	32
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Medidas de pH de la suspensión de TiO ₂ durante la preparación de las muestras de algodón irradiadas 30 min.	22
--	----

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general fotocatalisis heterogéneo	12
Figura 2. Estructuras de la celulosa y del PET.	16
Figura 3. Adhesión de TiO_2 antes de su primer uso en : (a) Etamina TiO_2 5% (30)/(30), (b) Algodón TiO_2 5% (30)/(0), (c) Algodón TiO_2 5% (15)/(15), (d). Algodón TiO_2 5% (30)/(30).	21
Figura 4. Caracterización SEM: a) Algodón (30)/(0) 0 usos, b) Algodón (30)/(30) 0 usos c) Algodón (30)/(0) 3 usos d) Algodón (30)/(30) 3 usos.	23
Figura 5. Actividad fotobactericida de los textiles modificados durante el primer uso. Textil x/y donde x es el tiempo de inmersión y y es el tiempo de irradiación de las muestras.	26
Figura 6. Peso de las muestras de los textiles modificados, etamina (30)/(30), algodón (0)/(30), algodón (15)/(15) y algodón (30)/(30) después de su 3er uso.	27
Figura 7. Actividad fotocatalítica de las muestras: (a) Etamina TiO_2 5% (30)/(30), (b) Algodón TiO_2 5% (30)/(0), (c) Algodón TiO_2 5% (15)/(15), Algodón TiO_2 5% (30)/(30), durante el segundo y tercer uso.	29

RESUMEN

TITULO: DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES DE ALGODÓN CRUDO MODIFICADOS CON TiO_2 *

AUTORES: DIANA MARCELA ALMEIDA MONSALVE, CLAUDIA TATIANA DIAZ LOBO**

PALABRAS CLAVE: *fotocatálisis heterogénea, TiO_2 , irradiación, algodón crudo, E.Coli, fotoactividad.*

En el presente trabajo de grado se analiza la fotoactividad y estabilidad de textiles de algodón crudo modificados por inmersión en una suspensión 5% peso de TiO_2 , irradiada a $250 W/m^2$ durante 30 min, en la mineralización de *E. Coli* ATCC 11229.

Las pruebas de autodesinfección realizadas en estos textiles fueron comparadas con las pruebas hechas en: i) un textil comercial conocido como etamina (65:35 poliéster/algodón) modificado a las mismas condiciones ii) un textil de algodón crudo usando un tiempo de modificación de 15min y iii) un textil de algodón crudo sin irradiar durante la modificación.

Los resultados mostraron que el textil más activo y estable fue el algodón crudo irradiado 30 min, debido a que irradiar el textil durante su modificación promueve la formación de grupos polares los cuales favorecen la adhesión del TiO_2 a las fibras brindándole a la tela estabilidad a través de varios ciclos de uso y una distribución homogénea a la superficie del textil. Por otra parte, la reducción del tiempo de modificación produjo disminución de la fotoactividad de las telas las cuales no lograron la inmovilización total del microorganismo. Así mismo, en la prueba hecha en etamina se observó inestabilidad en el textil el cual perdió su capacidad para inmovilizar la bacteria después del segundo uso.

* Proyecto de Grado

** Facultad de ing. físico-químicas. Escuela de ing. Química
Prof. Sonia Giraldo. M.Sc Edwing A. Velasco

ABSTRACT

TITLE: PHOTOBACTERICIDAL PERFORMANCE OF RAW COTTON FABRICS MODIFIED WITH TiO₂ *

AUTHORS: DIANA MARCELA ALMEIDA MONSALVE, CLAUDIA TATIANA DIAZ LOBO**

Key words: *Heterogeneous photocatalysis, TiO₂, irradiation, raw cotton, E. Coli, photoactivity*

In the following paper, the stability and photoactivity of raw cotton textiles is analyzed by the immersion in a dip coding 5% weight of TiO₂, irradiated to 250 W/m² during 30 min in the mineralization of E. Coli ATC11229.

Auto disinfection tests performed in these textiles were compared with tests made: i) a commercial textile known as etamina (65:35 polyester / cotton) modified to the same conditions, ii) raw cotton fabric using a modification time 15min and iii) a raw cotton textiles unirradiated during the modification.

The results showed that the most active and stable fabric was raw cotton irradiated 30 min, because irradiating the textile during the modification promotes the formation of polar groups which promote at the same time adhesion of the TiO₂ to the fibers providing stability to the fabric for several cycles of use and homogeneous distribution of the textile surface. Moreover, reducing the time of modification decreased the photoactivity in the fabric which failed to complete immobilization of the microorganism. Likewise, in the test made in etamina instability was observed in the textile which lost their ability to immobilize bacteria after the second application.

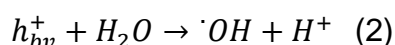
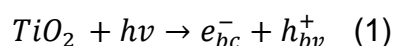
* Grade proyect

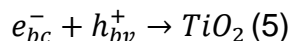
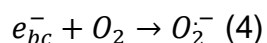
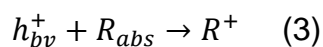
** Facultad de ing. físico-químicas. Escuela de ing. Química
Prof. Sonia Giraldo. M.Sc Edwing A. Velasco

INTRODUCCIÓN

Entre los años 60 y 70 Fujishima y Honda descubrieron que era posible la fotodisociación del agua irradiando un electrodo de TiO_2 con luz [1]. Esto se logró gracias al montaje de una celda electrolítica que usaba como ánodo dióxido de titanio y como cátodo platino, donde se logró que el hidrógeno cubriera el electrodo de platino y el oxígeno cubriera el electrodo de dióxido de titanio usando como fuente de energía simplemente la iluminación de la celda [15-16]. Pocos años después, en 1977, se usó el dióxido de titanio en polvo para descomposición de cianuro en agua, dando paso a lo que se conoce como fotocátalisis heterogénea [14], y lo que convirtió al TiO_2 desde entonces al semiconductor en el catalizador más usado en procesos fotocatalíticos.

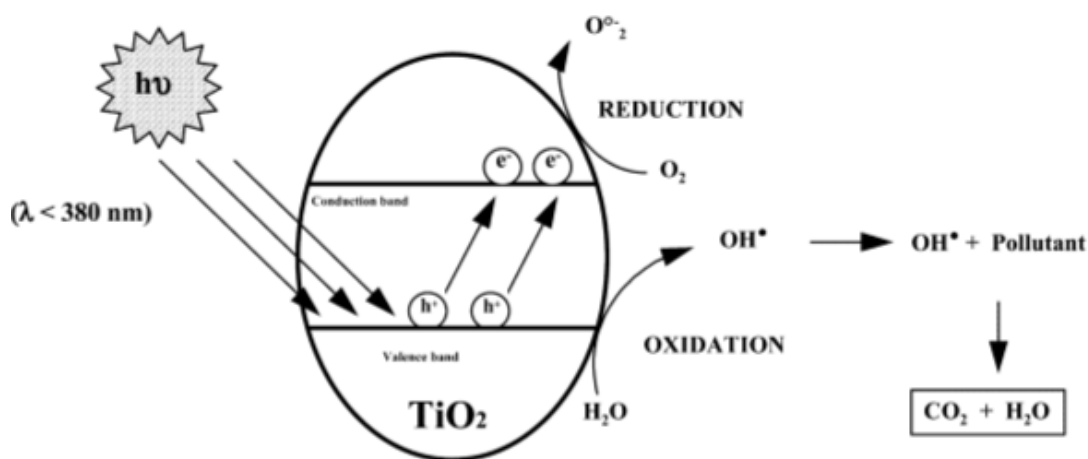
La fotocátalisis heterogénea se vislumbra gracias a la teoría de bandas la cual describe un material semiconductor como aquel que tiene una banda de valencia (intervalo de más alta energía que está lleno de electrones), una banda de conducción y una banda prohibida [4]. Los electrones de la banda de valencia pueden migrar a la banda de conducción si se aplica sobre el material la energía necesaria para superar la banda prohibida. En el caso del TiO_2 , la irradiación de luz UV sobre el catalizador puede generar energía igual o mayor a 3,2 eV suficiente para arrancar electrones de la banda de valencia y transferirlos a la banda de conducción (Ec.1). Cuando esto ocurre el electrón que abandona la banda de valencia deja en esta un hueco de carga positiva (h_{bv}^+), que al reaccionar con agua genera un radical hidroxilo en la superficie del fotocatalizador (Ec.2), de la misma manera el electrón (e_{bc}^-) que sube a la banda de conducción tiene dos posibilidades: reaccionar con oxígeno produciendo radical súperoxido (O_2^-) (Ec.4) o recombinarse con h_{bv}^+ devolviendo el TiO_2 a su estado fundamental (Ec.5) [25]:





Como se puede apreciar en la Fig. 1, la activación del catalizador con luz inicia una serie de reacciones de óxido-reducción que dejan como resultado la formación de radicales altamente oxidativos como $\cdot OH$ y O_2^- capaces de descomponer componentes orgánicos y de inactivar microorganismos patógenos, los cuales también pueden ser destruidos directamente por la superficie del catalizador (Ec.3).

Figura 1. Esquema general fotocátalisis heterogéneo



Fuente: Robert Y Malato [25]

En la literatura se encuentra una cantidad considerable de estudios en los que se pone a prueba la capacidad del semiconductor para degradar diferentes microorganismos. Chon *et. al.* consiguieron la muerte del virus Phage MS2 por acción fotocatalítica del TiO₂, observando que la inactivación del microorganismo se producía especialmente por el radical $\cdot OH$ y no por el O_2^- [10]. De la misma manera se ha estudiado el efecto bactericida de la titania en hongos, células cancerígenas y varias clases de bacterias [6]. Sin embargo, el organismo

procarionta *E. Coli* perteneciente al dominio bacteria, es el más estudiado en fotocatalisis. Maness *et al.* reportaron que la mineralización del microorganismo es consecuencia de la per-oxidación lipídica la cual ocurre por la fotoactivación del catalizador [8], lo que implica un cambio en la estructura de la membrana de la bacteria y causa daño en la pared celular del microorganismo produciendo su muerte. Rincón y Pulgarín realizaron un estudio sobre los parámetros que influyen en la fotomuerte de *E. Coli*, a partir del cual se concluyó que un aumento en la intensidad de la luz de 400W/m^2 a 1000W/m^2 aumenta la tasa de muerte celular. Igualmente un aumento en la concentración de catalizador aumenta la velocidad inicial de inactivación de *E. Coli* [24].

Después de la publicación de varias investigaciones al respecto, se ha aceptado la efectividad del TiO_2 para degradar componentes orgánicos. Sacando provecho de estas propiedades los investigadores empezaron a enfocar la fotocatalisis en el desarrollo de lo que hoy se conoce como textiles inteligentes; textiles con la capacidad de autolimpiarse o de inactivar microorganismos ofensivos, mediante la fijación del fotocatalizador a telas de clases diversas que iluminadas con luz solar o simulada alcanzan tales objetivos.

Diferentes clases de textiles han sido modificados con TiO_2 , se ha documentado sobre fibras de nylon recubiertas con el semiconductor [20]. De la misma manera Bozzi *et al.* [7] obtuvieron textiles autolimpiables depositando el fotocatalizador en fibras de poliéster y lana donde se alcanzó decoloración de manchas pigmentarias de café y vino, con irradiación de luz visible. Así mismo Yuranova *et al.* modificaron con TiO_2 textiles de lana poliamida, poliéster y algodón fotoactivos en presencia de luz simulada [29]. Fibras de algodón también han sido modificadas y su desempeño ha sido probado en limpieza del tinte naranja de metilo tal como su actividad fotobactericida. Daound y *et. al.* consiguieron inactivación de *S. Aureus* en algodón modificado con TiO_2 vía sol-gel [12].

Pese a que los resultados en cuanto a la inactivación de microorganismos y degradación de contaminantes han sido satisfactorios, el desempeño del textil se ve limitado por el desprendimiento del catalizador presente en las fibras a través de cada reuso, varias alternativas se han desarrollado para lograr una mejor adhesión del fotocatalizador al textil como el uso de RF-Plasma, MW plasma o radiación UV vacío donde se promueve la formación de grupos COO, –O-O, con los cuales el TiO₂ forma enlaces químicos [21,27]. Otra opción es una técnica más económica y sencilla que consiste en irradiar la suspensión con TiO₂ en la que se sumerge el textil, este proceso también forma grupos polares mejorando la adhesión del catalizador al textil [27].

Por otro lado, la mayoría de aportes al desarrollo de textiles inteligentes se han llevado a cabo con textiles comerciales, los cuales han sido sometidos a procesos de blanqueado, carbonizado (baños con ácido sulfúrico para un posterior aumento de la temperatura de hasta 120°C) o mercerizado procesos que alteran la apariencia física y cambian la constitución original del textil [5]. Pero poco se conoce sobre la modificación con TiO₂ de textiles crudos. Mejía *et al.* recubrieron nylon comercial o tratado y nylon crudo con TiO₂ observando diferencias superficiales, entre un textil y otro puesto que en el nylon tratado la capa de TiO₂ se aprecia mejor adherida y con más uniformidad en el recubrimiento [20].

El presente trabajo de grado tiene por objetivo analizar el efecto que se produce en el algodón crudo cuando este es modificado con TiO₂ y su actividad fotocatalítica. La modificación de estos textiles se lleva a cabo por inmersión, irradiando la suspensión en la que se sumergen para mejorar la interacción entre el catalizador y el textil, y su desempeño es puesto a prueba en la inactivación de la bacteria *E. Coli*. Adicionalmente, se reduce el tiempo de preparación del textil para verificar si esto influye en la inmovilización del microorganismo.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

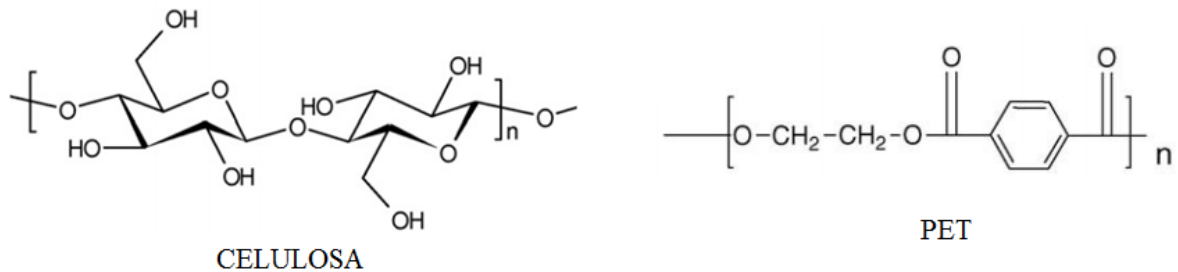
En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la preparación y evaluación fotocatalítica de las muestras de textil modificadas con TiO_2 .

2.1. MATERIALES

Se usó un sustrato textil de Etamina comercial (Fabricato S.A.) y una tela cruda 100% algodón (Comertex). La etamina comercial es un tipo de tejido tafetán y está compuesto principalmente por una mezcla de poliéster y algodón en una proporción de 65:35. La etamina está formada principalmente por cadenas poliméricas, una de tereftalato de polietileno (PET) y otra por cadenas reticuladas de celulosa, sus estructuras se muestran en la Fig. 2. La Etamina contiene impurezas orgánicas procedentes del proceso de acabado del tejido, que tiene como funciones principales proporcionarle a la superficie una mayor lubricación y dar cohesión al hilado [3, 5,11]. El algodón está compuesto en un 100% por fibras de algodón que no han pasado por ningún proceso físico, ni químico, sus tejidos están formados por fibras vegetales que están compuestas químicamente con celulosa en un 91% y el resto de su composición tiene que ver con materias nitrogenadas, cera, materias minerales y agua [23].

En el proceso de modificación del textil se usaron recortes cuadrados con un área de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ (muestras de etamina y algodón), las cuales se lavaron previamente, primero con una solución de NaOH al 0,5% para retirar impurezas y después con agua destilada para retirar el NaOH.

Figura 2. Estructuras de la celulosa y del PET.



Fuente: [27] Velasco

El fotocatalizador usado en la modificación del textil fue el dióxido de titanio comercial P25 (TiO₂-P25, Evonik antes Degussa). Este óxido está compuesto por las fases cristalinas anatasa y rutilo en una proporción 80:20, presenta una densidad de 3,5 g/cm³, superficie específica de 50±15 cm²/g y tamaño promedio de partícula entre 20 y 40 nm [9].

2.2 MODIFICACIÓN DE TEXTILES MEDIANTE LA ADHESIÓN SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS DE TiO₂

La modificación de las muestras de textil se realizó siguiendo el método reportado por E. Velasco [27].

Las muestras de los textiles fueron sumergidas individualmente y de forma vertical en suspensiones de TiO₂ en agua destilada, las cuales fueron llevadas a una cámara de simulación solar (SUNTEST CPS+, equipada con control de temperatura, $\lambda = 300 - 800$ nm y con el 7% de los fotones emitidos en el rango UV) y se irradiaron a 250 W/m² durante un tiempo determinado. Las suspensiones se mantuvieron agitadas a 100 rpm para evitar la precipitación del TiO₂. Finalizado el tiempo de la inmersión, las muestras se retiraron lentamente de cada suspensión (1mm/s), se secaron en un horno (Precisión, Thermo Scientific) a 60°C durante 1

h. y se llevaron a una mufla (FB1415M Thermo Scientific) a 130°C durante 3 min. Posteriormente las muestras fueron tratadas con ultrasonido (LC-ULTRASONICS ELMA 30H) por 15 min a 60 Hz para desprender las partículas de TiO₂ débilmente adheridas al textil. Se usó una concentración de la suspensión al TiO₂ 5% en peso y tiempos de inmersión e irradiación de las muestras para la etamina de 30 min y para el algodón de 15 y 30 min. Adicionalmente, se realizó una muestra de algodón con 30 min de inmersión, sin irradiación. El peso de las muestras del textil sin modificar y modificado se determinó 2 veces con una balanza digital (Pioneer, OHAUS CORP, legibilidad de 0,0001 g). Las muestras obtenidas por este método se identificaron: Textil 5% TiO₂ (x)/(y) donde x corresponde al tiempo de inmersión, y corresponde al tiempo que el textil fue irradiado durante su preparación. A cada muestra se le dio una diferente notación dependiendo del uso que iba a tener en la evaluación: Tt(x) y Nt(x) donde T identifica a las muestras modificadas con el fotocatalizador y N muestras que fueron modificadas con el fotocatalizador pero son evaluadas en oscuridad, x corresponde al tiempo que dura las muestras irradiada durante el proceso de desinfección, 1 para 10 min, 2 para 20 min y así sucesivamente hasta un tiempo de 60 min. Se realizó una prueba adicional de referencia: evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra del textil sin modificar (sin TiO₂), estas muestras se identifican como St(x) donde S corresponde a los textiles que no tienen TiO₂ y x es el tiempo que es irradiada durante la evaluación de la actividad fotobactericida, 1 para 10 min, 2 para 20 min y así sucesivamente hasta 60 min. Durante la modificación de los textiles de algodón irradiado 30 min se midió el pH de las suspensiones cada 10 min con un pHmetro (Thermo Scientific).

2.3. PRUEBAS DE AUTODESINFECCIÓN DE LOS TEXTILES MODIFICADOS CON TIO₂

A continuación se describe la metodología usada para almacenar, preservar y cultivar la cepa bacteriana *E. Coli* (ATCC 11229, Microbiologics® Inc.) utilizada en

la evaluación de la actividad autodesinfectante de las muestras del textil modificadas. [1,27].

2.3.1. Almacenamiento y preservación del microorganismo.

Una perla contaminada con *E. Coli*, proveniente de un banco criogénico, fue inoculada en 10 mL de medio nutritivo Luria Bertani (LB) e incubada en condiciones aeróbicas a 35°C durante 8 h con agitación constante. El medio de cultivo obtenido fue alimentado con 30 mL de LB fresco e incubado nuevamente durante 15 h a las mismas condiciones de agitación y temperatura, hasta obtener un caldo de cultivo en la fase estacionaria de crecimiento del microorganismo. El crecimiento del microorganismo se realizó hasta la fase estacionaria debido a que en esta fase presenta menor vulnerabilidad ante procesos de oxidación [27].

2.3.2. Cultivo y crecimiento del microorganismo.

Posterior al crecimiento del microorganismo descrito anteriormente, 3 mL del caldo de cultivo resultantes fueron centrifugados a 3000 rpm durante 15 min, el *pellet* de biomasa obtenido se suspendió en una solución salina estéril (3,4g NaCl diluidos en 400 mL de agua destilada). Esta suspensión se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min para obtener un nuevo *pellet* de biomasa libre de residuos orgánicos, el cual se suspendió finalmente en 3 mL de agua destilada estéril alcanzando en éste una concentración aproximada de 10^7 unidades formadoras de colonias (UFC)/mL.

2.3.3. Pruebas de inactivación bacteriana de los textiles modificados.

Varias réplicas de cada muestra de textil modificado se depositaron individualmente en cajas petri de 2,5 cm y se esterilizaron en autoclave a 1,5 atm y

120°C durante 20 min. Cada muestra estéril, aún en la caja, fue contaminada con 100 μL de la suspensión bacteriana. Las cajas con las muestras contaminadas se introdujeron en una cámara de simulación solar (SUNTEST CPS+, equipada con control de temperatura, $\lambda = 300 - 800 \text{ nm}$ y con el 7% de los fotones emitidos en el rango UV) y se irradiaron a 250 W/m^2 por un tiempo determinado para cada muestra. Cada 10 min se retiró de la cámara una muestra de textil para determinar la cantidad de microorganismos sobrevivientes (C) como una función del tiempo de irradiación. Para esto, la muestra se sumergió en un microtubo con solución salina estéril (3,4g NaCl diluidos en 400 mL de agua destilada), el cual se agitó vigorosamente en un vórtex para retirar la biomasa (microorganismos sobrevivientes y muertos en la prueba de autodesinfección) presente en la réplica. Con la solución salina se realizaron diluciones seriales, las cuales se sembraron por triplicado en agar recuento por la técnica de microgota [2] y se incubaron durante 18 h. Después de este tiempo de incubación, se realizó el conteo de microorganismos sobrevivientes. En todos los casos el error estándar fue menor al 3%.

El tiempo máximo de irradiación en las pruebas de autodesinfección se estableció de acuerdo al rango de actividad de las muestras, determinado en pruebas preliminares [27]. Algunas pruebas de autodesinfección fueron repetidas dos veces con el fin de confirmar su reproducibilidad.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS TEXTILES MODIFICADOS SEM

La morfología de los textiles modificados se determinó mediante microscopía de barrido electrónico (SEM). Se empleó un microscopio FEI QuantaTM FEG modelo 650 compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, electrones retrodispersados y analizador de EDS. Este análisis se realizó a las siguientes condiciones: bajo vacío (70 Pa), resolución de 500X y voltaje de 20 kV.

2.5. ESTABILIDAD DE LAS MUESTRAS

La estabilidad se determinó como una función de la pérdida de peso y de la actividad fotobactericida de las muestras de textil modificadas durante tres ciclos de uso consecutivos (reúso). Cada ciclo de uso corresponde a una prueba de autodesinfección. Previo a cada reúso, las muestras se lavaron con solución salina estéril (3,4g NaCl diluidos en 400 mL de agua destilada) y pasaron por un vortex con el fin de desprender la biomasa que aún se encontraba adherida al textil y luego se lavaron en agua destilada durante 5 min para remover los restos de biomasa y la solución salina. Por último, se esterilizaron nuevamente con el fin de que las muestras se encontraran a las mismas condiciones a las que estaban antes de pasar por la primera evaluación. Finalmente, las muestras fueron secadas a 60°C. El peso de cada muestra del textil modificado antes y después de cada ciclo de uso se determinó 2 veces con una balanza digital (Pioneer, OHAUS CORP, precisión de 0,0001 g).

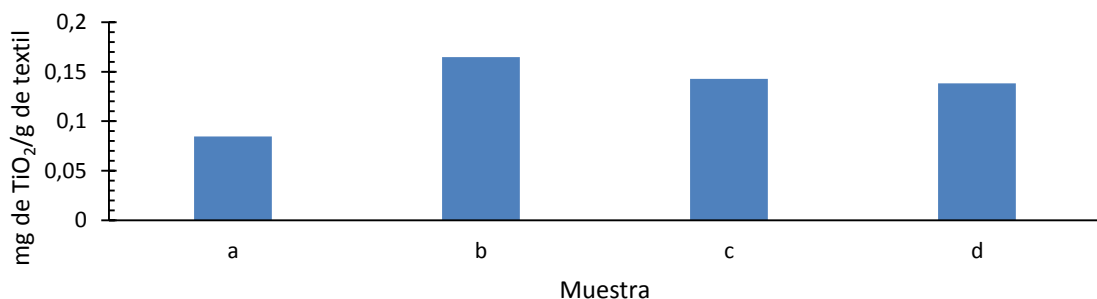
Como se describió anteriormente a lo largo de la parte experimental durante cada ciclo de uso, las muestras del textil modificadas fueron sometidas a condiciones de humedad (lavados en solución salina), abrasión (manipulación), temperatura (secados a 60°C y esterilización en el autoclave a 120°C), agitación (vortex), irradiación (pruebas de autodesinfección) y ultrasonido. Por lo tanto, los resultados de estabilidad son un indicador de la resistencia del textil a ambientes favorables para la remoción del TiO₂.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ADHESIÓN DE TiO_2 EN LAS MUESTRAS TEXTILES

La Fig.3 muestra el peso que ganó cada muestra después de la modificación por inmersión en las suspensiones de TiO_2 , es decir, las muestras frescas que no han sido sometidas a ningún uso. a) Representa a la etamina irradiada durante la modificación 30 min b) el algodón que no fue irradiado c) el algodón que fue irradiado 15 min y d) el algodón que fue irradiado 30 min.

Figura 3. Adhesión de TiO_2 antes de su primer uso en :(a) Etamina TiO_2 5% (30)/(30), (b) Algodón TiO_2 5% (30)/(0), (c) Algodón TiO_2 5% (15)/(15), (d). Algodón TiO_2 5% (30)/(30).



Se observa que todos los textiles de algodón ganaron más cantidad de TiO_2 en comparación con etamina independientemente de las condiciones de preparación. Se puede apreciar que la muestra irradiada 30 min es la muestra de algodón que menor cantidad de TiO_2 ganó después de la modificación. También se observa que el peso que ganó el textil no irradiado fue superior a todos los demás. Es posible que la proporción de algodón presente en el textil influye en la adhesión del TiO_2 al textil. El algodón tiene aproximadamente 98% de celulosa de acuerdo con Meilert *et al.* [19] y por tanto posee un número mayor de grupos hidroxilo disponibles en la superficie que pueden interactuar con en TiO_2 y anclar a las

fibras, y como lo reporto Velasco [27], aplicando energía sobre algodón se puede crear en estos textiles, grupos polares los cuales atraen el TiO_2 a las fibras. Debido a esto se puede decir que el algodón ganó, en general, más cantidad de TiO_2 en comparación con la etamina.

Lo más llamativo de los resultados en la Fig. 3 es que la muestra no irradiada fue entre todas las muestras de algodón, la que ganó más peso seguida por la muestra que fue irradiada 15 min y la muestra irradiada 30 min. Esto porque durante el tratamiento del textil puede estar ocurriendo lo siguiente: i) El tratamiento fotocatalítico disminuye el pH y promueve la protonación de los sitios O^- (formados por la disociación en medio acuoso de los -OH de la celulosa) que permiten la adhesión del TiO_2 [22], causando una disminución en la cantidad de estos sitios y en efecto disminuyendo la adhesión de TiO_2 . Como se muestra en la tabla 1, donde se presentan las medidas de pH de la suspensión irradiada 30 min, tomados cada 10 min, el pH de la suspensión irradiada disminuye lo que podría explicar que en las telas modificadas e irradiadas 30 min hay menos TiO_2 . ii) Según Fernández [13], a pH menor a 6 (que es cuando se alcanza el punto de carga cero del TiO_2) la superficie del TiO_2 se protona y adquiere una carga neta positiva, y cuando las partículas tienen cargas iguales se repelen disminuyendo la formación de aglomeraciones.

Tabla 1. Medidas de pH de la suspensión de TiO_2 durante la preparación de las muestras de algodón irradiadas 30 min.

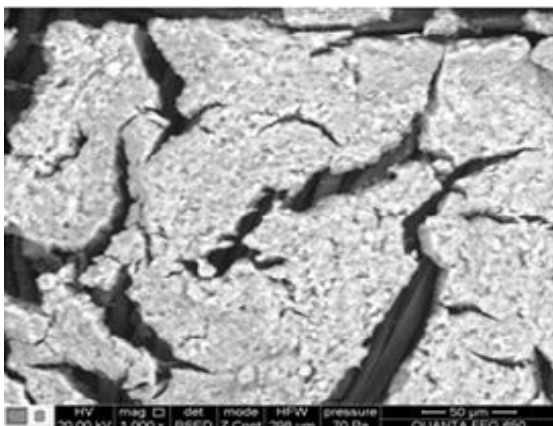
Tiempo[min]	pH
0	4,84
10	4,23
20	4,15
30	3,94

En la Fig.4 se presentan los resultados SEM de las muestras de algodón modificado con TiO_2 antes del primer uso (Fig.3a y b). La Fig.4a corresponde a la muestra irradiada 0 min y la Fig.4b a la muestra irradiada 30 min. Así mismo, se presenta las imágenes SEM de las mismas muestras después del tercer uso (Fig.4c y d).

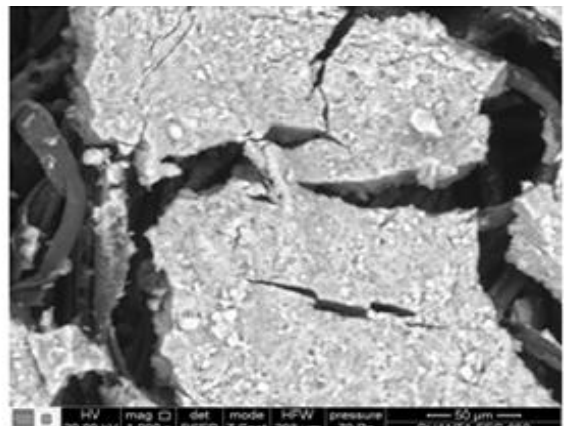
En las muestras de las Fig.4 a y b se puede observar que las capas de TiO_2 adheridas son similar, sin embargo, en la Fig. 4a se puede apreciar que la superficie es más agrietada en comparación con la del textil de la Fig. 4b la cual muestra una capa más compacta.

Figura 4. Caracterización SEM: a) Algodón (30)/(0) 0 usos, b) Algodón (30)/(30) 0 usos c) Algodón (30)/(0) 3 usos d) Algodón (30)/(30) 3 usos.

a)

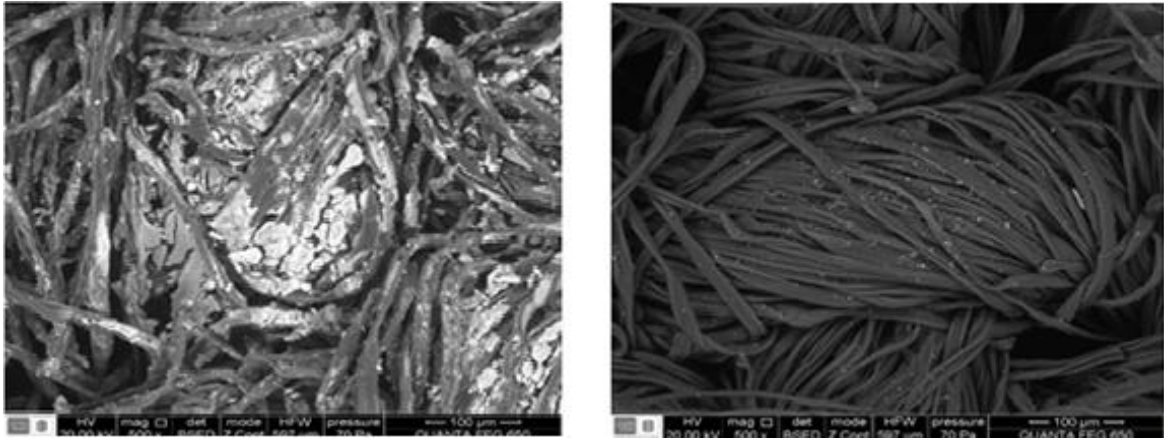


b)



c)

d)



Por otra parte en el análisis de las muestras que fueron sometidas a tres usos (Figs. 4c y 4d) se observan diferencias; en la Fig. 4c se notan aglomeraciones de TiO_2 en sitios específicos del textil, mientras que en la Fig. 4d se observa una superficie uniforme con el catalizador distribuido en las fibras. De acuerdo con estos resultados, con el aumento en el tiempo de irradiación se logró una notable mejoría en la distribución del TiO_2 . Sin embargo, esta mejoría solo fue evidenciada después del tercer uso, puede ser porque antes del primer uso todavía hay una capa de TiO_2 que no está fuertemente adherida al textil, y que se desprende debido a que la tela se somete a condiciones extremas de humedad, abrasión, aumento de temperatura y agitación. De esta manera queda en el textil solo el TiO_2 que interactúa directamente con las fibras, y se desprenden las aglomeraciones o excesos.

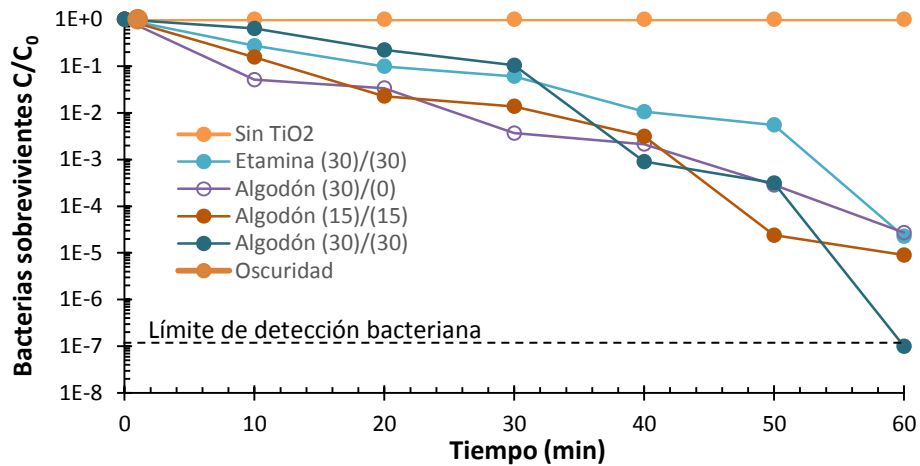
En la literatura fue reportado que técnicas como RF-plasma o vacuum-UV favorecen la formación de especies reactivas del oxígeno que atacan el textil formando grupos polares los cuales son los que atraen el TiO_2 y lo adhiere a la tela[29], así mismo, la irradiación promueve la formación de grupos polares [27] de acuerdo con esto, fueron tales especies generadas durante el tratamiento fotocatalítico las que pudieron alterar la naturaleza de la adhesión del TiO_2 en el textil esto explica que en la muestra irradiada 30 min y sometida a 3 usos (Fig. 4d),

la morfología sea más uniforme que la muestra de la figura no irradiada y sometida 3 usos (Fig. 4c). Lo que pudo ocurrir fue que durante la irradiación al textil se depositó una capa de TiO_2 sobre la muestra y luego se formaron aglomeraciones que dieron como resultado la formación de una capa densa de TiO_2 sobre el textil, los usos desprendieron estas aglomeraciones y dejaron la capa que se formó en un principio, y la cual fue producto de la interacción entre los grupos polares y el TiO_2 .

3.2 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOBACTERICIDA

En la Fig. 5 se presentan los resultados de la actividad de fotodesinfección de las muestras de algodón y etamina modificadas. Debido a que en la prueba de oscuridad y del textil sin modificar no se observó ningún tipo de actividad bacteriana, contrario a las demás pruebas, se puede deducir que la desinfección proviene únicamente de la fotocatalisis de TiO_2 en el textil; en este caso el TiO_2 que esta adherido al textil al entrar en contacto con la irradiación provoca la formación de especies oxidantes las cuales atacan la pared celular del microorganismo y lo inactivan, tal y como lo describe Pulgarín *et al.* [24].

Figura 5. Actividad fotobactericida de los textiles modificados durante el primer uso. Textil x/y donde x es el tiempo de inmersión y y es el tiempo de irradiación de las muestras.



Se observa que en las muestras de algodón modificado el aumento en el tiempo de irradiación no produjo cambios significativos en la actividad fotocatalítica del textil. No obstante, la muestra de algodón con mayor tiempo de irradiación fue la que inactivo totalmente el microorganismo. Adicionalmente, se observa que todas las muestras de algodón modificadas presentan una mejoría en la fotoinactivación de las bacterias respecto de la etamina.

De acuerdo con los resultados presentados anteriormente, la cantidad de TiO₂ adherido no está directamente relacionado con la fotoactividad del textil, a diferencia de Rodríguez *et al* [26], para quienes la actividad fotocatalítica del textil está ligada principalmente al aumento en la cantidad de TiO₂. Esto puede ser porque Rodríguez *et al.* utilizaban cantidad inferiores de TiO₂, del rango del 1% y menor a este, otro motivo puede atribuirse a la distribución del catalizador en las fibras; al estar el catalizador mejor distribuido en el textil, produce una mejor inactivación a lo largo de la evaluación fotobactericida. Esta sería una posible explicación de porqué el algodón (30)/(30) obtiene mejores resultados que los otros textiles en los que el catalizador no se encuentra tan bien distribuido, y que

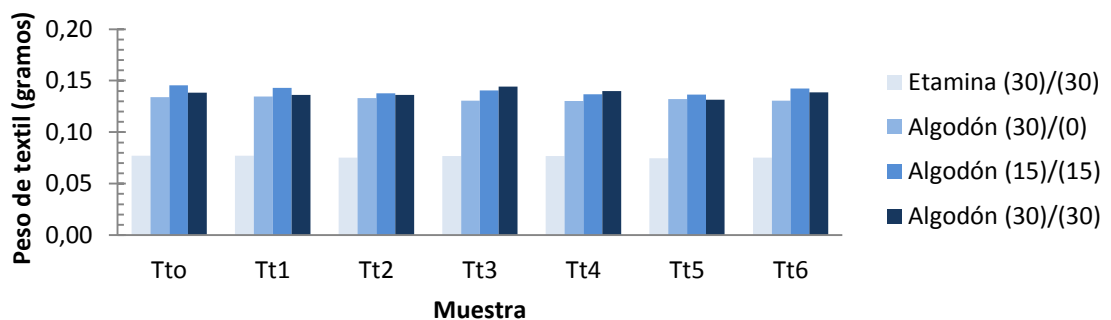
por el contrario, presenta aglomeraciones que impiden que se genere una mejor inactivación porque solo se van a fortalecer la formación de grupos polares en puntos específicos del textil y no a lo largo de la superficie, la muestra de Algodón (30)/(30) presenta una uniformidad en la adhesión del TiO_2 como se observó en la Fig. 4. Esto puede ser uno de los motivos por los que la inactivación de la bacteria es mejor en esta muestra cómo se observó en la Fig. 5.

3.3 Estabilidad muestras textiles modificadas con TiO_2 bajo irradiación

En la Fig. 6 se muestra la variación de los pesos del textil modificado con TiO_2 después de 3 usos. Se observa que la etamina conserva una cantidad de catalizador adherido muy inferior respecto a las muestras de algodón.

Es llamativo que la cantidad de TiO_2 adherido a la muestra después de sus tres usos es mayor en las muestras Algodón (30)/(30), porque anteriormente se había observado que la muestra de Algodón (30)/(0) presentaba más catalizador antes de sus usos que cualquier otra de las muestras preparadas Fig. 3. Lo que infiere que la irradiación en el textil sí mejora la adhesión del catalizador en este y fortalece los enlaces químicos en el textil como lo había mencionado Velasco [27], manteniendo una mayor cantidad de TiO_2 adherido después de 3 usos.

Figura 6. Peso de las muestras de los textiles modificados, etamina (30)/(30), algodón (0)/(30), algodón (15)/(15) y algodón (30)/(30) después de su 3er uso.

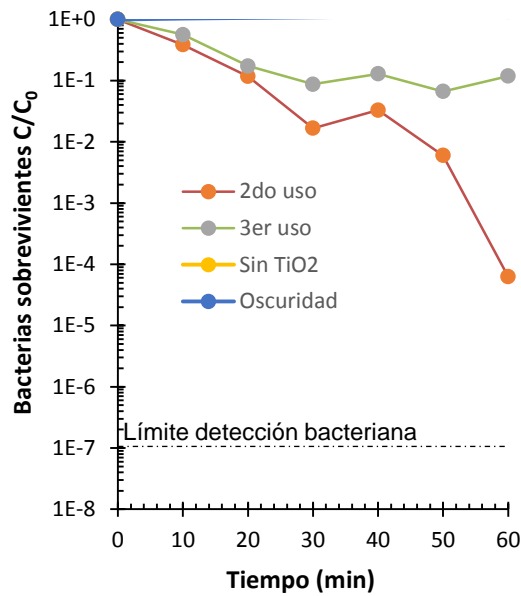


En la Fig. 7 se muestran la actividad fotocatalítica de cada textil en su segundo y tercer uso. En la Fig. 7. a, se observa que la etamina modificada no presenta fotoinactivación total del microorganismo en ninguno de sus usos, sin embargo el desempeño fotobactericida del textil se mantiene constante durante los primeros dos usos, es en el tercer uso donde el textil pierde fotoactividad. Esta pérdida de la actividad se le puede atribuir al desprendimiento del catalizador en los dos primeros usos. El cual es mayor al 10%.

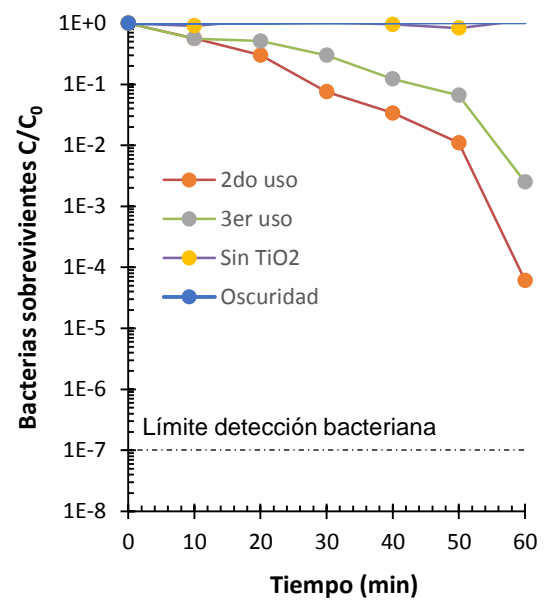
En la Fig. 7b y Fig. 7c se presentan los resultados del algodón irradiado 0 y 15 minutos durante su preparación respectivamente. Se observa que la actividad fotocatalítica es inestable en las dos pruebas, y que a diferencia de los resultados presentados en la Fig. 7a la fotoactividad disminuye con el paso de los usos. Esta inestabilidad que presentan estas dos muestras a lo largo de la curva de desinfección puede ser atribuida a la aglomeración del catalizador en puntos de las fibras y a la no uniformidad del catalizador a lo largo del textil. La Fig. 7b presenta un algodón sin irradiar pero que paso por un proceso de inmersión de 30 minutos y presenta resultados muy similares al algodón que paso por un proceso de inmersión de 15 minutos y fue irradiado durante este mismo tiempo, a partir de esto se puede inferir que el tiempo de irradiación y el tiempo de inmersión afectan la estabilidad en las muestras.

Figura 7. Actividad fotocatalítica de las muestras: (a) Etamina TiO₂ 5% (30)/(30), (b) Algodón TiO₂ 5% (30)/(0), (c) Algodón TiO₂ 5% (15)/(15), Algodón TiO₂ 5% (30)/(30), durante el segundo y tercer uso.

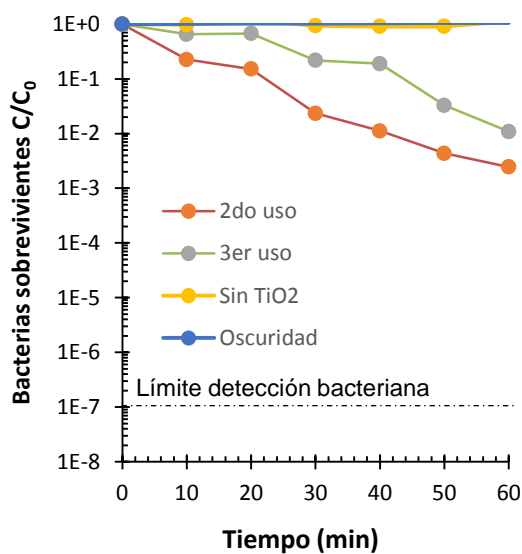
(a)



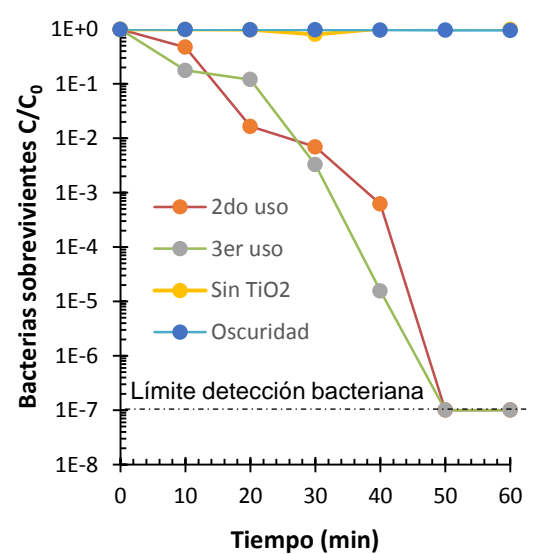
(b)



(c)



(d)



Las muestras de algodón irradiada 30 min presentan el mejor desempeño (Fig. 7d) y una estabilidad que no solo se mantiene constante durante los usos sino que su actividad fotocatalítica mejora a medida que aumenta el número de usos, además de esto en todos los usos el textil logra la autodesinfección total a diferencia de todas las otras muestras, esta estabilidad en el textil puede ser debido a una mayor cantidad de celulosa permite tener una mayor cantidad de grupos OH que permiten una mayor adhesión de fotocatalizador a las fibras del textil, la irradiación en esta muestra favorece los enlaces químicos y distribuye mejor el TiO_2 a lo largo del textil.

Existe una relación entre la pérdida de peso a través de los usos Fig.6 y la pérdida de actividad fotocatalítica Fig. 7, Venkata et al. [28] dijeron que la pérdida de peso era directamente proporcional a la pérdida de actividad fotocatalítica, lo cual se confirma en estos resultados. En la muestra algodón (30)/(30) se observa que mantiene no solo una mayor cantidad de TiO_2 sino que está mejor distribuido a lo largo de la superficie del textil y no presenta aglomeraciones como se observó en la Fig. 4d (SEM) inactivando totalmente las bacterias presentes en dicho textil a lo largo de sus usos Fig. 7d, se puede inferir que el TiO_2 se adhiere al textil a través enlaces químicos y no físicos por lo que se pierde menos catalizador después de sus usos, por otro lado cuando el catalizador se encuentra mejor distribuido, la luz que penetra al textil activa el catalizador que llega a ser irradiado fortaleciendo la formación de grupos polares que permiten que se mantenga unido el catalizador al textil [27] y generando una mayor muerte bacteriana, de esta manera se puede inferir que la irradiación fortalece la unión de enlaces químicos y la distribución en el textil y que cuando el catalizador se encuentra aglomerado, la cantidad de este que estaba en el textil se va a perder rápidamente con el paso de los usos, como se observó en las Fig. 6. porque no está enlazado a las fibras del textil sino que está encima de este, mostrando así que lo importante no es la cantidad de catalizador presente en la muestra sino la cantidad de catalizador que se pueda enlazar con el textil químicamente y como se distribuye este a lo largo de la

muestra textil como lo mencionó Lim [17] para que su efecto fotobactericida se mantenga con el paso de los usos como se observó en la Fig. 7d.

4. CONCLUSIONES

La irradiación por 30 min de los textiles de algodón crudo durante su modificación por inmersión mejora considerablemente el desempeño fotobactericida de las fibras, las cuales lograron inactivación completa de *E. Coli*.

El método de inmersión con irradiación brinda estabilidad a la fotoactividad durante los 3 usos y mejora la actividad del fotocatalizador con el paso de ellos.

La irradiación favorece la distribución del TiO_2 en el textil, lo que en consecuencia evita que la fotoactividad se concentre solo en determinados sitios de la tela.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALVAREZ, V., POLO, B. Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TiO_2 . Bucaramanga. 2012 Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander.
- [2] ARAÑA, J., RODRÍGUEZ, J.M., GONZÁLEZ, O., HERRERA, J.A., PÉREZ, J. Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols. En: Appl. Surf. Sci. (2006), vol. 252, p. 8193–8202
- [3] BEIL, S., HORN, H., WINDISCH, A., HILGERS, C., POCHNER, K. Photochemical functionalization of polymer surfaces for subsequent metallization. En: Surf. Coat. Technol. (1999), vol. 116, no.119, p. 1195–1203.
- [4] BERGER, L. 1997. Semiconductor materials. EE.UU. Editorial: CRC Press.
- [5] BHATTACHARYA, A., RAWLINS, J.W., RAY, P. Polymer grafting and crosslinking. Wiley, New Jersey. (2009).
- [6] BLAKE, D.M., MANESS, P., HUANG, Z., WOLFRUM, E. J., HUANG, J. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. (1999).
- [7] BOZZI, A., YURANOVA, T., GUASAQUILLO, I., LAUB, D., KIWI, J. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO_2 at low temperatures under daylight irradiation. En: Photochem. Photobiol. A. (2005), vol. 174, p. 156-164.
- [8] CHAN, C., KO, T., HIROAKA, H. (1996), Polymer surface modifications by plasmas and photons, Surf. Sci. Rep. 24, 1–54.
- [9] CHEN, D., LI, F., RAY, A.K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. En: Catal. Today. (2001), vol. 66, p. 475–485.
- [10] CHO, M., CHUNG, H, CHOI, W., YOON, J. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO_2 photocatalytic disinfection.(2005).
- [11] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. En: Surf. Sci. Rep. (2003), vol. 48, p. 53-229
- [12] DOAUD, W., XIN, J., ZHANG, Y. Surface funcionalization of cellulose fiber with titanium dioxide nanoparticules and the combined bacterial activity. (2005).

- [13] FERNÁNDEZ, P., Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Universidad de Granada. Tesis doctoral. (2003).
- [14] FRANK, S., BARD, A., Am, J., CHEM. Soc., 99, 303 . (1977).
- [15] FUJISHIMA, A., and HONDA, K., Nature, 238, 37. (1972).
- [16]FUJISHIMA, A., HONDA, K., and KIKUCHI, S., *J. Chem. Soc. Japan* (Kogyo Kagaku Zasshi), 72, 108. (1969).
- [17] LIM, L.L.P., LYNCH, R.J., In, S.I., Comparison of simple and economical photocatalyst immobilisation procedures. (2009)
- [18] MANESS, P., HUANG, Z., WOLFRUM, E. J., JACOBY, W. A., SMOLINSKI, S., BLAKE, D. M., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. (1999).
- [19] MEILERT, K.T., LAUB. D., KIWI. J., Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ cluster attached by chemical spacers. (2005)
- [20] MEJÍA, M.I., MARÍN, J. M., RESTREPO, G., RÍOS, L. Obtención de sistemas fotoactivos TiO₂ / nylon soportados por métodos físicos inmersión – difusión. (2007).
- [21] MEJÍA. M.I., MARÍN. J.M., RESTREPO. G., PULGARÍN. C., E. MIELCZARSKI, J. MIELCZARSKI, Y. ARROYO, J.-C. LAVANCHY, J. KIWI. Self-cleaning modified TiO₂-cotton pretreated by UVC-light (185 nm) and RF-plasma in vacuum and also under atmospheric pressure. (2009)
- [22] MOTOMURA, H., BAE, S., MORITA, Z. Dissociation of Hydroxyl Groups of Cellulose at Low Ionic Strengths. (1998).
- [23] RIELLO, G., PARTHASARATHI, P., (EDS.). The spinning world: a global history of cotton textiles, 1200-1850 Oxford University Press. P 261-190. (2001)
- [24] RINCÓN, A.G., PULGARIN, C. Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. (2003).
- [25] ROBERT, D., MALATO, S. The Science of the Total Environment 291 85-97. (2002).

[26] RODRÍGUEZ, C., CARA, A.D., RENAUD, F.N.R., FRENEY, J., HORVAIS, N., BOREL, R., PUZENAT, E., GUILLARD, C. Antibacterial effects of photocatalytic textiles for footwear application. *Catal. Today* (2014), vol. 230, p. 41–46.

[27] VELAZCO, E. Estudio de la inmovilización de TiO₂ en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidas. Tesis de maestría. Universidad industrial de Santander. (2014).

[28] VENKATA, K., SUBRAHMANYAM. M., BOULE. P. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. En: *Appl. Catal., B.* (2004) vol. 49, p. 239–249.

[29] YURANOVA, T., LAOB. D., KIWI. J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. (2007).