

**Estudio de estrategias para el aumento de la vida útil de textiles fotobactericidas
TiO₂/algodón utilizados en la desinfección de aguas contaminadas con *E. coli***

Sebastián Ricardo Acosta Laverde, Leidy Carolina Bareño Duitama

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero e Ingeniera Química

Director

Luz Marina Ballesteros Rueda

Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Codirector

Hernando Guerrero Amaya

Doctor en Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

La concepción de este proyecto, así como todos los esfuerzos y sentimientos de satisfacción los dedico al guía más importante de este camino y de la vida misma, Dios, así mismo a mis padres por su tenacidad y apoyo incondicional y a mis hermanos, especialmente a Yesid Alfonso.

Carolina Bareño

Agradecimientos

Este trabajo debe ser reconocido como una labor conjunta realizada con nuestra directora Luz Marina Ballesteros y codirector Hernando Guerrero, quienes nos brindaron su confianza para ser parte del centro de investigaciones en Catálisis y su apoyo durante el desarrollo del proyecto. Gracias por su tiempo, orientación, amabilidad y aporte científico.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis por acogernos y proporcionarnos las instalaciones, los materiales y apoyo académico en todo momento. A todos sus integrantes por su colaboración, orientación y calidad humana, especialmente a Diana Sánchez y Edwing Velasco.

Al Centro de Investigación en enfermedades tropicales en especial a la profesora Raquel Ocazonez, a Diana y Jorge por su inmensa colaboración a lo largo del proyecto. Al Grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, al Laboratorio de microscopía y Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular por el espacio brindado y la orientación de sus instalaciones.

Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	25
1.1 Objetivo general	25
1.2 Objetivos específicos	25
2. Metodología	26
2.1 Funcionalización de textiles mediante inmovilización fotoactivada	26
2.2 Funcionalización de textiles con adición de espaciadores	28
2.3 Prueba de textiles en reacción de fotodesinfección	29
2.3.1 Obtención del microorganismo	30
2.3.2 Preparación del inóculo	31
2.3.3 Medio de reacción	32
2.3.4 Reacción fotocatalítica	32
3. Resultados	33
3.1 Evaluación del pretratamiento al textil comercial	33
3.2 Influencia del tiempo de exposición del textil a los rayos UV sobre la superficie de la celulosa durante la fase de inmovilización	34
3.3 Influencia del tipo de espaciador sobre la superficie de la celulosa durante la fase de inmovilización	36

3.4 Evaluación de la estabilidad y morfología de los textiles funcionalizados después de pruebas de fotodesinfección	39
4. Conclusiones	46
Referencias bibliográficas.....	47
Apéndices.....	51

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Esquematización de los mecanismos de una reacción de fotodesinfección	17
Figura 2. Estructura química de la celulosa	19
Figura 3. Esquematización del anclaje de TiO ₂ a la celulosa por medio de espaciador.	21
Figura 4. Esquematización metodológica	25
Figura 5. Espectros FTIR-ATR de textil comercial drill vulcano 100% algodón antes y después de lavado con NaOH.....	31
Figura 6. Espectro Raman de los textiles funcionalizados con fotoactivación y referencias	33
Figura 7. Espectro FTIR-ATR de los textiles funcionalizados con fotoactivación y referencias..	34
Figura 8. Esquematización de la celulosa oxidada en sus grupos hidroximetil.....	34
Figura 9. Espectro Raman de los textiles funcionalizados con espaciadores y referencias.....	35
Figura 10. Espectro FTIR-ATR de los textiles funcionalizados con espaciadores.....	36
Figura 11. Posibles formas de enlace entre espaciador y celulosa. a) ácido succínico enlazado en uno de sus extremos a la celulosa, b) ácido succínico enlazado en ambos extremos a la celulosa, c) ácido cítrico enlazado en dos de sus extremos a la celulosa.....	36
Figura 12. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con estrategia de fotoactivación, a) ciclo de uso inicial, b) ciclo de uso 9, c) ciclo de uso 14.....	37
Figura 13. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con estrategia de espaciadores, a) ciclo de uso inicial, b) ciclo de uso 9, c) ciclo de uso 14.....	39
Figura 14. Espectros Raman de a) textil de referencia sin estrategia, b) textil UV 20, c) textil UV 40, d) textil UV 60, e) textil AS y f) textil AC, sin uso y luego de 8 ciclos de uso.....	42

Figura 15. Imágenes SEM de a) UV 60 sin uso, b) UV 60 ciclo de uso 14, c) AS sin uso, d) AS ciclo de uso 14, e) AC sin uso, f) AC ciclo de uso 14	43
Figura 16. Cinética de crecimiento de Escherichia coli en caldo de cultivo Luria Bertani LB. 1) fase de transición o lag, 2) fase exponencial, 3) fase de transición, 4) fase estacionaria	49
Figura 17. Diluciones seriadas	50
Figura 18. Cajas petri sembradas por la técnica de microgota	51
Figura 19. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con fotactivación, a) ciclo de uso 2, b) ciclo de uso 3, c) ciclo de uso 4, d) ciclo de uso 5, e) ciclo de uso 6, f) ciclo de uso 7, g) ciclo de uso 8, h) ciclo de uso 10, i) ciclo de uso 11, j) ciclo de uso 12, k) ciclo de uso 13	52
Figura 20. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con estrategia de espaciadores, a) ciclo de uso 2, b) ciclo de uso 3, c) ciclo de uso 4, d) ciclo de uso 5, e) ciclo de uso 6, f) ciclo de uso 7, g) ciclo de uso 8, h) ciclo de uso 10, i) ciclo de uso 11, j) ciclo de uso 12, k) ciclo de uso 13.....	53
Figura 21. Textil comercial Drill Vulcano sin funcionalizar	54
Figura 22. Textiles funcionalizados y usados por 14 ciclos de uso, a) Referencia, b) UV 20, c) 40 UV, d) 60 UV, e) AS, f) AC	56

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Pesos de textiles modificados con estrategia de fotoactivación	32
Tabla 2. Pesos de textiles modificados con estrategia uso de espaciadores	35
Tabla 3. Relación promedio entre la concentración bacteriana al cabo de 2 horas de reacción y la concentración inicial de 14 ciclos de uso.....	39
Tabla 4. Relación entre la concentración bacteriana al cabo de 2 horas de reacción y la concentración inicial de 14 ciclos de uso del textil AC	40

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Curva de crecimiento <i>Escherichia coli</i>	49
Apéndice B. Proceso de diluciones seriadas y sembrado por microgota.....	50
Apéndice C. Recuento de las reacciones de fotodesinfección para los textiles modificados con la estrategia de fotoactivación.....	50
Apéndice D. Recuento de las reacciones de fotodesinfección para los textiles modificados con la estrategia de espaciadores	53
Apéndice E. Fotografías de los textiles.....	54

Resumen

Título: Estudio de estrategias para el aumento de la vida útil de textiles fotobactericidas TiO₂/algodón utilizados en la desinfección de aguas contaminadas con *e. Coli**

Autores: Sebastián Ricardo Acosta Laverde; Leidy Carolina Bareño Duitama**

Palabras clave: Espaciador, Fotodesinfección, Fotocatalizador, tío₂, Ácido carboxílico, Celulosa, Fotocatálisis heterogénea, Textil fotobactericida, *E. Coli*.

Descripción:

La fotocatalisis heterogénea es un proceso viable para la desinfección de efluentes. Para aplicar esta tecnología se han desarrollado textiles fotobactericidas a partir de la inmovilización de TiO₂. En este trabajo se estudiaron dos estrategias como tratamientos añadidos a la funcionalización de textiles de algodón comercial con TiO₂ P-25, evaluando el efecto que tiene cada una de ellas en la adhesión del catalizador sobre la superficie de los textiles. La primera consiste en utilizar una lámpara de luz negra para oxidar la tela con ayuda del mismo TiO₂; y la segunda radica en incluir un ácido carboxílico entre el textil y el catalizador. La primera estrategia fue evaluada para 3 tiempos de irradiación bajo luz negra, 20, 40 y 60 minutos, y la segunda se probó para dos espaciadores distintos, ácido succínico y ácido cítrico. Luego, la propiedad fotobactericida de los textiles estudiados fue probada en reacciones de fotodesinfección de agua contaminada con *E. coli*. Se realizaron un total de 14 reacciones, en las que se evidenció una mayor efectividad en inactivación bacteriana de los textiles irradiados por 40 y 60 minutos, y el textil con ácido cítrico como espaciador. Por otro lado, en estas mismas muestras es apreciable una señal en la banda de 1540 cm⁻¹ del espectro FTIR-ATR, correspondiente al enlace carboxilato metálico lo que indica una mejor adhesión del catalizador. Finalmente, se concluye que ambas estrategias tienen un efecto positivo en la superficie de un textil de algodón comercial para la inmovilización de TiO₂, sin afectar su estructura, sin embargo, entre dichos textiles con mejores resultados, no se presentó mayor diferencia en las propiedades bactericidas y los espectros del infrarrojo, lo que sitúa a la estrategia fotoactivación por 40 minutos como la mejor por no requerir tratamientos ni reactivos adicionales y demandar menor energía.

*Proyecto de grado en modalidad investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniera Química, M Sc, Ph.D. Co-director: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniero Químico, Ph. D.

Abstract

Title: Study of strategies for increasing the useful life of TiO₂/cotton photobactericide textiles used in the disinfection of contaminated water with e. Coli*

Authors: Sebastián Ricardo Acosta Laverde; Leidy Carolina Bareño Duitama**

Keywords: Spacer, Photoinfection, Photocatalyst, TiO₂, Carboxylic acid, Cellulose, Heterogeneous photocatalysis, Textile photobactericide, E. coli.

Description:

Heterogeneous photocatalysis is a viable process for effluents disinfection. To apply this technology, photobactericidal textiles have been developed from the immobilization of TiO₂. In this work two strategies were studied as added treatments to the functionalization of commercial cotton textiles with TiO₂ P-25, evaluating the effect that each of them has on the adhesion of the catalyst on the surface of the textiles. The first strategy is to use a black light lamp to oxidize the fabric with the help of TiO₂ itself; and the second strategy is to include a carboxylic acid between the textile and the catalyst. The first strategy was evaluated for 3 irradiation times under black light, 20, 40 and 60 minutes, and the second was tested for two different spacers, succinic acid and citric acid. Then, the photobactericidal property of the studied textiles was tested in photo-disinfection reactions of water contaminated with E. coli. A total of 14 reactions were performed, which showed a greater effectiveness in bacterial inactivation of textiles irradiated for 40 and 60 minutes, and the textile with citric acid as a spacer. On the other hand, in these same samples, a signal in the 1540 cm⁻¹ band of the FTIR-ATR spectrum, corresponding to the metal carboxylate bond, indicates a better adhesion of the catalyst. Finally, it is concluded that both strategies have a positive effect on the surface of a commercial cotton textile for the immobilization of TiO₂, without affecting its structure, however, among these textiles with better results, there was no major difference in bactericidal properties and infrared spectra, which places the photoactivation strategy for 40 minutes as the best because it does not require additional treatments or reagents and demands less energy.

*Research project.

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineer, MSc, PhD. Co-director: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniero Químico, PhD.

Introducción

El tratamiento de agua para consumo incluye una etapa de desinfección que tiene como fin eliminar agentes patógenos. El método convencional para realizar la desinfección utiliza compuestos clorados, hecho que configura productos indeseables como trihalometanos que son mutagénicos y suscitan problemas de salud a largo plazo (An et al., 2017). No obstante, inactivar microorganismos infecciosos es de suma importancia para evitar problemáticas en el ámbito de salud pública, como lo son las enfermedades diarreicas, las cuales afectan el tracto digestivo y son causadas por microorganismos como la *Escherichia coli*. Según reportes del Instituto Nacional de Salud, estas enfermedades tienen mayor incidencia en zonas rurales, donde la población tiene bajo o nulo acceso a agua potable, y se presentan de forma agresiva en menores de cinco años (World Health Organization, 2017; Instituto Nacional de Salud, 2019), que en casos extremos pueden llevarlos hasta la muerte. Lo anterior, expone la necesidad de fortalecer el estudio de métodos alternativos que puedan ser implementados para favorecer a la población afectada y no presente las desventajas de los métodos actuales.

En este orden de ideas, existen procesos alternativos como la técnica SODIS que emplea la radiación UV-A proveniente del sol, a la que son vulnerables los microorganismos infecciosos. Este método presenta facilidad en desarrollo y costo, pero su dificultad radica en el prolongado tiempo de exposición a la radiación e ineficacia para tratar grandes volúmenes de agua (An et al., 2017). Ahora bien, como alternativa tecnológica viable para la desinfección de efluentes se encuentra la fotocatalisis heterogénea donde la radiación solar es aprovechada por partículas inorgánicas, también conocidas como catalizadores, que provocan la degradación de compuestos orgánicos, operación considerada de alto rendimiento (Pawar & Lee, 2015). En consecuencia, se

han realizado investigaciones con el propósito de estudiar el comportamiento fotocatalítico de distintos materiales para diferentes aplicaciones degradativas, donde el dióxido de titanio resulta como una opción prometedora para ser utilizado en el desarrollo de procesos con fines bactericidas. Sin embargo, no es adecuado que al final del proceso de desinfección el agua contenga partículas del catalizador, pues no cumpliría con estándares de calidad y un tratamiento posterior como la filtración no es económicamente viable. A partir de lo anterior, en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) se ha estudiado la modificación de textiles de modo que sean el soporte de las nanopartículas de TiO_2 , con el fin de que estas no sean arrastradas por el flujo de agua a tratar. Estos estudios se han realizado tanto a nivel de laboratorio (Alvarez & Polo, 2012; Garavito & Sanabria, 2019; Velasco et al., 2016) como a escala semi-piloto (Caballero & Martínez, 2017; Camargo & Oróstegui, 2017), con el propósito de determinar parámetros óptimos en cuanto a la composición de la fibra, tiempo de inmersión, concentración de TiO_2 en suspensión y tratamientos adicionales en pro de la adhesión entre el catalizador y el textil. En estos estudios se han reportado resultados favorables de desinfección, sin embargo, los textiles modificados solo han alcanzado 7 ciclos de uso, cantidad que debe aumentar significativamente para hacer viable su implementación en un proceso de desinfección a escala real.

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los Procesos Avanzados de Oxidación, los cuales son métodos con capacidad para degradar parcial o totalmente una amplia gama de compuestos por medio de reacciones de oxidación y reducción en el agua y el aire. Han sido estudiados y desarrollados desde la década de 1980, utilizados principalmente para la remoción de metales pesados, tratamiento de lodos, reducción de color y olor, y la degradación de contaminantes específicos y se pueden clasificar según el modo de producción de agentes oxidantes. Además, está catalogada como uno de los procesos más eficiente y adecuado para la degradación de materia

orgánica (Pawar & Lee, 2015). Este proceso utiliza la energía solar, irradiada sobre un catalizador (semiconductor), para convertirla en energía química; lo anterior sucede a partir de la absorción de un fotón incidente con suficiente energía para que un electrón de la banda de valencia alcance la banda de conducción del semiconductor, lo que se conoce como la formación de un par electrón-hueco ($e_{bc}^- - h_{bv}^+$). Estos pares fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que en ausencia de un campo eléctrico se recombinan rápidamente (Bashari et al., 2018) (resultado no deseado). Asimismo, en la superficie del semiconductor aquellos pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$ que no son recombinados reaccionan con el agua de su entorno, generando especies altamente oxidantes (ROSs por sus siglas en inglés) como H_2O_2 y los radicales OH^\bullet , superóxido $O_2^{\bullet -}$ y OOH^\bullet , por medio de reacciones de oxido reducción. Estas especies oxidantes son las responsables de la degradación del material orgánico, convirtiéndolo en sustancias inofensivas (mineralización) (An et al., 2017; Bashari et al., 2018).

En el proceso de desinfección, los microorganismos son atacados en distintos frentes por los agentes oxidantes (ver *Figura 1*), como en el caso de la población bacteriana *Escherichia coli* (*E.coli*), lo que ocasiona la degradación lipídica de los componentes de la membrana celular y posterior ruptura de las cadenas proteicas, desestabilizando estructuralmente la célula. En consecuencia, se da paso a la pérdida de funciones vitales como, permeabilidad, resistencia mecánica, movilidad de la membrana, y finalmente la muerte celular (Maness et al., 1999).

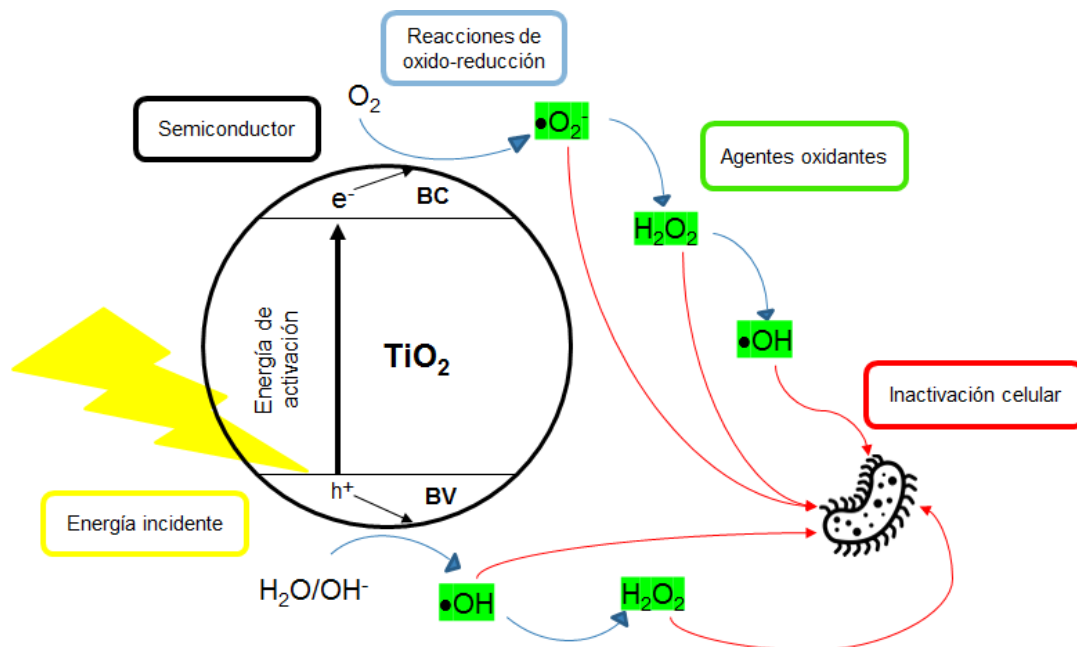


Figura 1. Esquematización de los mecanismos de una reacción de fotodesinfección

Es necesario recalcar que para que ocurra la formación del par electrón - hueco, la banda de valencia del semiconductor debe estar llena y su banda de conducción vacía, condición que cumple el TiO_2 . Este material presenta altos rendimientos fotocatalíticos, es fotoestable, tiene bajo costo en comparación con otros catalizadores y posee estabilidad química en medio acuoso para cualquier valor de pH (Bashari et al., 2018; Herrmann, 1999). Existen tres fases cristalinas naturales en la estructura del TiO_2 : anatasa, rutilo y brookita, donde la anatasa es la fase con mayor actividad fotocatalítica debido a un área superficial más alta y una mayor densidad de superficie de los sitios activos para la adsorción y los procesos catalíticos. Dado que las fases cristalinas pueden estar presentes en distintas proporciones, es primordial que la anatasa esté en mayor proporción. El TiO_2 P-25 (Evonik, Germany) es seleccionado para llevar a cabo el presente estudio ya que contiene en su estructura 82% de la fase anatasa (Hernández Rodríguez et al., 2016), mantiene las cualidades ya mencionadas, es resistente a la corrosión y se encuentra disponible comercialmente (An et al., 2017; Evonik, 2015; Herrmann, 1999).

Por otro lado, emplear el fotocatalizador en suspensión no es tecnológicamente viable, debido al alto costo de los procesos para su recuperación luego de la reacción de desinfección, y, en consecuencia, se adopta el método de inmovilización sobre otro material o soporte inerte. El uso de textiles para inmovilizar nanopartículas de TiO_2 ha sido ampliamente estudiado debido a características como no toxicidad, biocompatibilidad, fácil manipulación y ahorro de costos (Bashari et al., 2018), y se ha encontrado que al modificar fibras textiles con partículas inorgánicas se obtienen materiales con propiedades como: autolimpieza, protección UV y cualidades antimicrobianas (Daoud et al., 2008; Montazer et al., 2010, 2011; Montazer & Pakdel, 2010; Qi et al., 2006; Wang et al., 2007). Existen diferentes técnicas de inmovilización de TiO_2 tales como: recubrimiento por inmersión, spread coating, tratamiento térmico, y deposición química de vapor, de las cuales el recubrimiento por inmersión ha sido estudiado y utilizado en las investigaciones del CICAT, incluyendo el presente trabajo, puesto que, es simple, de bajo costo y presenta eficiencia para el recubrimiento deseado (Pawar & Lee, 2015).

Las principales dificultades para una prolongada vida útil de los textiles fotobactericidas son la lixiviación del catalizador y una posible degradación del textil durante la reacción de desinfección (Pawar & Lee, 2015). En este caso, la adherencia del catalizador se da sobre la superficie de la fibra textil, y para solventar dicha lixiviación, algunos estudios enfocados en la adherencia han probado textiles de distinta naturaleza como el de Giesz et. al (Giesz et al., 2017) quienes estudiaron la adhesión de nanocables de plata (AgNW) y dióxido de titanio (TiO_2) sobre tejidos

de algodón y viscosa⁴, probados hasta por 10 horas de uso en inactivación bacteriana y degradación de nicotina, y el de Álvarez y Polo (Alvarez & Polo, 2012) quienes probaron la adherencia de TiO₂ utilizando un espaciador sobre textiles con distintas proporciones de poliéster/algodón para la degradación de *E. coli*; donde los textiles de algodón mostraron mejores resultados fotocatalíticos a lo largo de varios periodos de uso.

Las fibras textiles se pueden clasificar en dos grandes grupos; fibras naturales y fibras sintéticas. El algodón es una fibra natural, aislante, transpirable, absorbente, flexible y compuesta mayormente por capas de celulosa (entre el 88 y 96%). Su estructura consta de múltiples capas: una pared exterior primaria de aproximadamente 0,1 μm de espesor compuesta de celulosa, ceras, grasas y pectina, seguida por tres subcapas de celulosa en espiral con un espesor cercano a 0,4 μm. La celulosa es un homopolímero de moléculas de β-1,4-d-glucosa unidas en una cadena lineal por enlaces glucosídicos del grupo hidroxilo glucósido del carbono 1 y el hidroxilo alcoholico del carbono 4 de la molécula siguiente (ver *Figura 2*). Por lo general, la celulosa es dura e insoluble en agua, y su forma más natural es como estructura cristalina que compone las paredes celulares de las plantas (Nascimento et al., 2015).

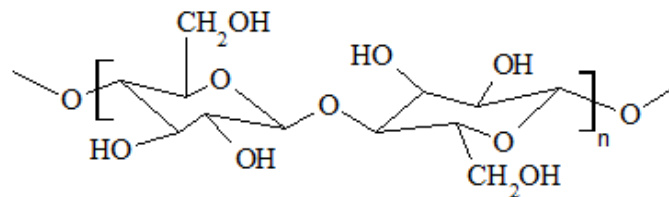


Figura 2. Estructura química de la celulosa

⁴ La viscosa es celulosa de madera modificada por tratamientos químicos (generalmente gaseosas que rompen los enlaces de hidrógeno) y físicos (regeneración por extrusión a través de un troquel y estiramiento para que sea textil). Estas técnicas permiten obtener filamentos (viscosa) o capas delgadas (celofán).

Así mismo, este compuesto da un carácter polar a la superficie del textil, condición que favorece la adhesión del catalizador, pues, además del equilibrio mecánico a partir de la resistencia viscosa y la fuerza de gravedad, se suman interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los grupos hidroxil de la celulosa y el enlace Ti-O (Shu & Li, 2011). Otros autores han sugerido que, con este tipo de recubrimientos, enlaces C-OH presentes en la estructura de la celulosa, son reemplazados por enlaces C-OT dándose así el anclaje del catalizador a la superficie del textil (Zhang et al., 2011). No obstante, las pruebas reportadas de textiles funcionalizados muestran la pérdida de catalizador tras lavados consecutivos (Camargo & Oróstegui, 2017; Velasco et al., 2016), dando lugar a estudios centrados en mejorar su adhesión, a partir de los cuales surgen estrategias prometedoras para lograr una atracción más fuerte, basadas en la interacción electrostática entre grupos carboxílicos y el TiO_2 (Dhananjeyan et al., 2001).

Una de las estrategias es el uso de un espaciador que actúe como ligando entre la superficie del textil y el catalizador. Este espaciador que es de tipo ácido carboxílico funciona como una capa intermedia entre el catalizador y el textil lo que supone una mejora en la adherencia del fotocatalizador sin ocasionar daño a la celulosa. Esta hipótesis tiene como base la formación de un enlace covalente entre la celulosa y los grupos carboxilo del espaciador a partir de una reacción de esterificación, y posteriormente ocurre la interacción entre el TiO_2 con los grupos carboxílicos del espaciador. Es necesario recalcar que tanto el catalizador como el textil se anclan a un grupo carboxílico diferente, por lo cual el ácido utilizado debe tener al menos dos grupos carboxílicos libres, como se muestra en la *Figura 3* (Meilert et al., 2005).

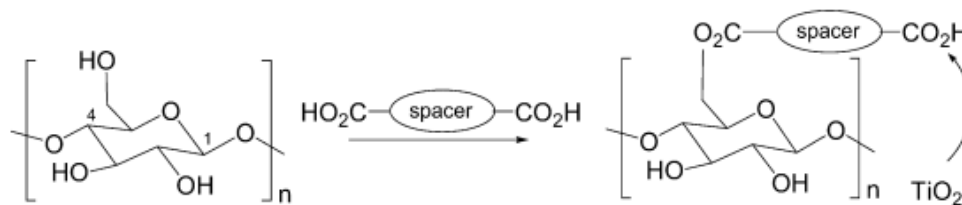


Figura 3. Esquematación del anclaje de TiO_2 a la celulosa por medio de espaciador. Tomado de (Meilert et al., 2005)

Meilert et al. (2005), experimentó con ácido succínico, ácido 1,2,3-propanetricarboxílico y ácido 1,2,3,4 butanotetracarboxílico, como espaciadores entre celulosa y TiO_2 P-25 (Evonik, Germany) para la remoción de manchas. En este estudio se confirmó la formación de enlaces ésteres entre el espaciador y la superficie del algodón, y que la celulosa no se descompone por las especies reactivas generadas durante el periodo de prueba. Por otro lado, Álvarez y Polo (2012) estudiaron el uso de ácido succínico como espaciador entre textiles algodón/poliéster y TiO_2 P-25 (Evonik, Germany), y reportaron una mejor distribución sobre el área superficial del textil lo que llevó a una mejor estabilidad del textil después de 3 ciclos de uso. Asimismo, Garavito & Sanabria (2019) también estudiaron ácido succínico como espaciador a escala laboratorio, variando la concentración del catalizador en la reacción de esterificación y la temperatura de curado en pro de la formación de enlaces tipo éster, para la degradación de colorante con un máximo de 7 ciclos de uso consecutivos del textil, obteniendo una influencia nula de dichos parámetros en la estabilidad del textil.

Por otra parte, la oxidación de la celulosa para formar grupos carboxílicos resulta ser una alternativa viable a considerar. Foruzanmehr et. al. (2017) estudió el efecto de la oxidación de

celulosa en el enlace interfacial entre celulosa de lino y nanopartículas de TiO_2 con TEMPO⁵ como agente oxidante, observando que no solo se mejora la fuerza interfacial, sino que también se afectan las propiedades mecánicas de los compuestos reformados de lino. Fras & Stana-Kleinscheck. (2002) comparó 4 tratamientos de oxidación, dos selectivos y dos no selectivos, para cuantificar la cantidad de grupos carboxílicos formados en fibras de celulosa, y encontraron que el tratamiento no selectivo generó más grupos carboxilos con respecto a los otros tratamientos.

Otra ruta de oxidación donde se aprovecha el mismo catalizador del recubrimiento es la estrategia denominada fotoactivación. Consiste en la irradiación del textil con rayos UV durante el proceso de funcionalización de este. Lo anterior produce que el TiO_2 presente durante la fase de recubrimiento del textil, actúe como catalizador en la oxidación de la celulosa para transformar grupos hidroximetil en grupos carboxílicos (Coseri et al., 2013; Velasco et al., 2016). Velasco et al., (2016), irradió muestras de poliéster a escala laboratorio con radiación UV en presencia de TiO_2 (fotoactivó) y encontró que se favorece la adhesión y distribución del TiO_2 en la superficie del textil. Caballero & Martínez (2017) implementaron la fotoactivación para textiles a escala semi-piloto, y alcanzaron un total de 7 ciclos de uso del textil fotobactericida, pausados por la aparición de fisuras en el textil, lo que supuso una posible degradación prematura de este durante las pruebas de fotodesinfección. Además, mencionan que la carga excesiva de catalizador no implica una mejora en cuanto a la estabilidad de la propiedad antimicrobiana.

⁵TEMPO es el nombre abreviado de 2,2,6,6-tetra-metil-piperidin-1-oxi, radical que funciona como oxidante estequiométrico o catalítico en diversas reacciones mediadas por metales de transición. Generalmente es usado en la oxidación de alcoholes primarios a aldehídos en condiciones aeróbicas.

A partir de este marco teórico y referencial, es oportuno cuestionar, ¿cuál de las estrategias para el aumento de la vida útil del textil fotobactericida, fotoactivación y uso de espaciador, anteriormente descritas, muestra más viabilidad en la elaboración de textiles fotobactericidas si se ponen a prueba en reacciones de desinfección de agua contaminada con *E. coli* bajo las mismas condiciones?

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudio de estrategias para aumentar la vida útil de textiles fotobactericidas, TiO₂/algodón preparados a partir del método de inmersión discontinua en suspensiones de TiO₂ y utilizados en la desinfección de agua contaminada con *E. coli*.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar la influencia del tiempo de exposición del textil a los rayos UV sobre la superficie de la celulosa durante la fase de inmovilización.
- Evaluar la influencia del uso de dos espaciadores tipo ácido carboxílico sobre la superficie de la celulosa durante la fase de inmovilización.
- Comparar la estabilidad de los textiles fotobactericidas entre las dos estrategias de mejora para la vida útil del mismo.

compuestos por enlaces tipo éster y grupos amino. Este lavado consistió en 3 baños secuenciales de los textiles en 3 recipientes diferentes con la solución mencionada y agitada magnéticamente a 400 rpm, por 2 minutos en cada baño. Posteriormente las telas se enjuagaron con abundante agua destilada para retirar restos de NaOH y se secaron en un horno (Industrias médicas PAFFOR) previamente calentado a $100 \pm 7^\circ\text{C}$ por una hora. Retirada la humedad cada tela se pone en una bolsa resellable previamente tarada e inmediatamente se pesan en una balanza digital (Pioneer, OHAUS CORP, legibilidad de 0,0001g) y se obtiene el peso base antes de la funcionalización. El método de impregnación utilizado fue inmersión a modo discontinua (2 inmersiones) en suspensión de TiO_2 (1 hora por inmersión), elegida a partir de los resultados de Camargo & Oróstegui (2017), quienes reportaron una mejora en la cantidad de catalizador adherido en textiles de algodón frente a una inmersión continua. Por otro lado, la concentración de TiO_2 utilizada en suspensión fue de 0,4 g/L, encontrada como adecuada por Caballero y Martínez (2017) para disminuir el exceso de catalizador adherido al textil, exceso indeseado por sobreponer capas de TiO_2 las cuales se lixivian fácilmente en la reacción fotocatalítica. La suspensión utilizada se preparó en 500 ml de agua destilada con 0,20 gramos de TiO_2 en un recipiente de vidrio. Luego, la suspensión es homogenizada en un Ultra Turrax (T 65 Basic, IKA), operado a 4000 rpm, durante 30 minutos para dispersar el catalizador y reducir aglomeraciones. Posteriormente se regula el pH usando ácido clorhídrico fumante al 37% (Merck) manteniéndolo en un valor de 2,5 determinado con medidor de pH (Thermo Scientific). Lo anterior se realizó con el fin de protonar las partículas de TiO_2 y generar repulsión entre ellas para mantener una suspensión homogénea (An et al., 2017). Adicionalmente para prevenir la sedimentación de las nanopartículas durante la inmersión, se usó 1 agitador magnético a 600 rpm. Una vez preparada la suspensión, los textiles se sumergieron verticalmente con ayuda de un soporte inerte al medio de suspensión.

Siguiendo los objetivos del presente trabajo, cada una de las dos inmersiones se llevó a cabo irradiada por 4 lámparas de mercurio, de 20 watts cada una, como fuente de luz ultravioleta, conocidas comercialmente como lámparas de luz negra, dispuestas perpendicular al arreglo de la suspensión en una caja de madera recubierta en su interior con papel aluminio. Esta irradiación fue evaluada a 3 tiempos; durante los primeros 20 minutos, 40 minutos y la hora completa (60 minutos) en cada una de las dos inmersiones, estas muestras son denotadas como UV 20, UV 40 y UV 60 respectivamente. Adicionalmente se tomaron como referencias textiles inmovilizados sin dicha exposición, es decir, sin ninguna estrategia. Pasado el periodo de inmersión los textiles de cada grupo fueron extraídos y secados a 100 ± 7 °C durante 1 hora. Finalizado el secado, se llevaron inmediatamente a una mufla precalentada a 120 °C por 10 minutos para curar las fibras impregnadas con el catalizador. Después se llevaron a un baño de vibraciones de alta frecuencia en agua desionizada durante 15 min en bañera de limpieza por ultrasonido (Ultrasonic Cleaner Elma E120H), con el objetivo de retirar exceso de partículas de TiO_2 que fueron débilmente adheridas y/o aglomeradas. Se realiza de nuevo inmersión, secado, curado y baño ultrasónico a las mismas condiciones para completar el número de inmersiones planteadas. Finalmente, los textiles se secan durante 1 hora y se pesan para obtener un valor aproximado o indirecto de la cantidad de TiO_2 adherido.

2.2 Funcionalización de textiles con adición de espaciadores

Para la segunda estrategia fueron evaluados dos espaciadores tipo ácido carboxílico; ácido succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, Merck) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Químicos León), los textiles modificados con ellos serán referidos como AS y AC respectivamente. La adición del espaciador a la superficie de la tela tuvo lugar como un tratamiento anterior a la inmovilización de TiO_2 y posterior al lavado con NaOH. Este tratamiento se realizó a partir de los mejores parámetros obtenidos en el estudio

de Garavito y Sanabria (2019). Se prepararon dos soluciones acuosas una de cada tipo de ácido, al 6% w/w en presencia de KH_2PO_4 como catalizador, donde fueron sumergidos los textiles por 1 hora con agitación magnética a 440 rpm y temperatura ambiente. Pasada la hora las muestras fueron secadas en horno (Industrias médicas PAFFOR) a 90 ± 2 °C por 10 minutos y en seguida curadas a 120 °C por 3 minutos. Luego de este tratamiento intermedio se realizaron las dos inmersiones discontinuas (una hora cada una y sin irradiación con lámparas UV) en suspensión de TiO_2 , que es preparada de la misma forma que en el segmento anterior, y adicionalmente, su respectivo tratamiento de secado, curado y baño ultrasónico posterior a cada inmersión.

2.3 Prueba de textiles en reacción de fotodesinfección

Funcionalizados los textiles, el paso a seguir es ponerlos a prueba en la degradación de *Escherichia coli*, por medio de una reacción fotocatalítica. A continuación, se presentan los parámetros microbiológicos y el método para la obtención del inóculo final para contaminar el agua a tratar.

2.3.1 Obtención del microorganismo. La cepa bacteriana *Escherichia coli* ATCC 11229, fue proveída por el cepario de la escuela de microbiología de la Universidad Industrial de Santander y criopreservada en glicerol a -70°C en frezeer. Como actividad preliminar se realizó una curva de crecimiento microbiano de *Escherichia coli* de modo que fuera un modelo estándar para la obtención de biomasa en distintas fases de crecimiento, reportado en la Figura 16 del Apéndice . Para realizar esta cinética de crecimiento se tuvo en cuenta la metodología descrita por Bautista (2009).

2.3.2 Preparación del inóculo. Primero, la bacteria se pasó del freezer a un refrigerador convencional, se tomó una muestra con un aza, se sembró por agotamiento en medio Plate count y se incubó por 24 horas a 37°C, con el fin de reactivarla para preparar el inóculo. Se continuó con la preparación de un pre-inóculo con el cual se controlaba la carga microbiana transferida al caldo de cultivo final. Este consistió en tomar colonias, de la reactivación anterior, con el asa bacteriológica, y suspenderlas en solución salina estéril al 0.85% P/V hasta obtener una turbidez comparada con el patrón 0.5 de McFarland (ABS de 0,13 a 625nm y concentración aproximada de 1×10^8 UFC/ml). La turbidez de dicha suspensión se verificó mediante densidad óptica en espectrofotómetro UV-VIS (Hewlett-Packard modelo 8453) hasta obtener el valor de absorbancia deseado. Luego, 0,5 mL de solución bacteriana resultante se agregaron a 4,5 mL de caldo de cultivo Luria-Bertani LB (triptona 10 g/L, extracto de levadura 5 g/L y NaCl 5 g/L). De esta forma los 5 mL resultantes se convirtieron en el inóculo, el cual se incubó durante 18 horas a $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ y 150 rpm. Pasado el periodo de incubación, los 5 mL se agregaron a 45 mL de caldo LB estéril y se incubó a $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, a partir de aquí el tiempo de incubación estaba dado por la fase de crecimiento en que se deseara tomar la biomasa, tiempo determinado por el modelo de crecimiento. Para los fines del presente trabajo se experimentó con la fase estacionaria, reportada como la fase más resistente ante un ataque de agentes oxidantes. Dicho lo anterior, el periodo de incubación fue de 8 horas (Camargo & Oróstegui, 2017; Cuervo & Niño, 2019).

2.3.3 Medio de reacción. Al cabo de dicho tiempo, se extrajo 1 mL de solución bacteriana, se centrifugó (Thermo Scientific™ MediLite™) a 3100 rpm durante 15 minutos, se retiró el sobrenadante, se agregó 1 mL de solución salina a la biomasa resultante y se homogenizó en un agitador vortex (V1 plus BOECO). Este proceso se realizó 3 veces, con el fin de lavar la biomasa del caldo de cultivo LB. La solución resultante fue diluida en 4 ml de solución salina de la cual se tomó 1 ml para contaminar 49 ml de agua destilada y desionizada contenida en frascos de borosilicato 3,3 mm de 50 ml. Este procedimiento se realizó para cada ciclo de uso de todos los textiles.

2.3.4 Reacción fotocatalítica. Se dispuso cada tela dentro en un frasco justo antes de introducir el agua contaminada y para posteriormente iniciar la prueba fotocatalítica. Dichos frascos se dispusieron en una cámara de radiación solar simulada equipada con una lámpara de xenón Suntest (CPS+ ATLAS), la cual operaba a 250 W y a 35°C. Adicionalmente se mantuvieron en agitación constante de 400 rpm durante las 3 horas (duración de cada ciclo de uso). Se tomaron muestras de 100 µm a las 0, 0,5, 1, 2 y 3 horas de reacción y fueron sembradas mediante la técnica de microgota (ver Apéndice). Pasadas las 3 horas se tomó una muestra final de 1 mL y se mantuvo en incubación a $37 \pm 2^\circ\text{C}$ y 150 rpm en oscuridad. Pasadas 24 horas se sembró la muestra por la misma técnica, con el fin de verificar la muerte definitiva del microorganismo, teniendo como premisa el recrecimiento de estas cuando la reacción de fotodesinfección se lleva a cabo sin catalizador.

3. Resultados

3.1 Evaluación del pretratamiento al textil comercial

La *Figura 5* muestra el espectro FTIR-ATR de la tela comercial antes y después del lavado en solución de NaOH. En general las señales de la tela lavada aparecen un tanto atenuadas con respecto a la tela comercial, sin embargo, se observa un cambio significativo de las bandas 1736 cm^{-1} y 1234 cm^{-1} , ambas correspondientes a las vibraciones del doble enlace C=O (Abidi et al., 2008, 2014). Dichas bandas están relacionadas con la presencia de ceras u otras impurezas en el textil de algodón comercial. Al eliminarlas no solo se obtuvo una matriz de tela más limpia para el proceso de impregnación, sino un espectro despejado para ver la formación de enlaces C=O aplicando cada una de las dos estrategias.

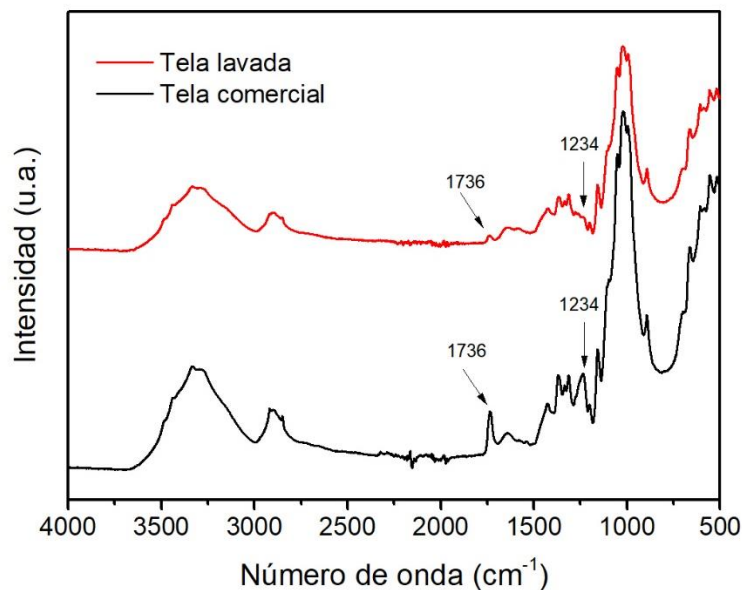


Figura 5. Espectros FTIR-ATR de textil comercial drill vulcano 100% algodón antes y después de lavado con NaOH

3.2 Influencia del tiempo de exposición del textil a los rayos UV sobre la superficie de la celulosa durante la fase de inmovilización

En la *Tabla 1* se presentan los pesos promedios de los textiles: referencia, UV 20, UV 40 y UV 60. El peso inicial corresponde al peso seco antes del proceso de inmovilización y después del pretratamiento con NaOH, y el peso final concierne al peso seco inmediatamente finalizado el proceso de inmovilización. En cada caso se observó un aumento de peso asociado a la adherencia de TiO₂ sobre la superficie textil, mayor en aquellos con aplicación de estrategia. Sin embargo, el factor de humedad en el ambiente hace que estos resultados no sean precisos y no se evidencie ningún patrón adjunto al tiempo de exposición de la lámpara UV.

Tabla 1.

Pesos de textiles modificados con estrategia de fotoactivación

Textiles	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Peso ganado [g]
Referencia	0,5664 ± 0,0115	0,5683 ± 0,0127	0,0019 ± 0,0016
UV 20	0,5789 ± 0,0163	0,5922 ± 0,0159	0,0133 ± 0,0005
UV 40	0,5874 ± 0,0211	0,5917 ± 0,0207	0,0043 ± 0,0005
UV 60	0,5690 ± 0,0129	0,5774 ± 0,0133	0,0184 ± 0,0011

En la *Figura 6* se observan las bandas representativas de la fase cristalina anatasa del TiO₂ P25 y su presencia en todas las telas modificadas ratificando así la inmovilización del TiO₂. En referencia a la literatura, los modos vibracionales de la fase anatasa se esperan en 144, 397, 515 y 640 cm⁻¹ correspondientes a los modos ópticos vibracionales E_g (vibración de estiramiento de baja frecuencia de O-Ti-O en TiO₂), B_{1g}, A_{1g} y E_g (vibraciones de alta frecuencia) (Boufi et al., 2019; Gotić et al., 1996).

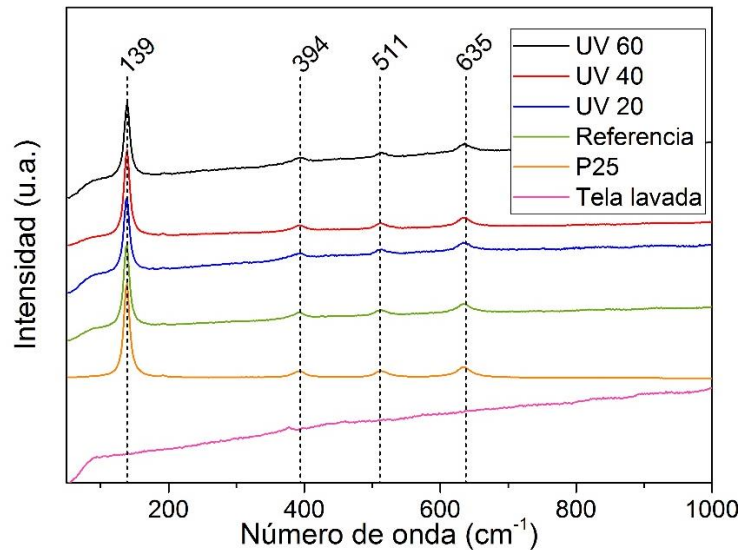


Figura 6. Espectro Raman de los textiles funcionalizados con fotoactivación y referencias

Ahora bien, así como se comprueba la existencia del TiO₂ sobre la superficie textil, también se observan cambios predominantes en las vibraciones moleculares de la misma. En la *Figura 7* se presenta una región del espectro FTIR-ATR de las telas funcionalizadas con fotoactivación. Aquí se resalta un incremento en dos bandas propias del enlace C=O, 1736 cm⁻¹ y 1234 cm⁻¹ (Abidi et al., 2008, 2014), relacionado en este caso con grupos carbonilo que se formaron durante la oxidación del textil en el proceso de fotoactivación representado en la *Figura 8*. A partir de este espectro es posible relacionar el tiempo de exposición a la lámpara UV con el efecto de oxidación deseado sobre la celulosa. Por otro lado, se alcanza a percibir la interacción entre el TiO₂ y los grupos carboxílicos inducidos en la fotoactivación. Esta es evidenciada en la formación de una señal en 1540 cm⁻¹ la cual es asociada a enlaces carboxilatos metálicos (Dhananjeyan et al., 2001). Dicha formación solo es apreciable para los textiles con mayores tiempos de exposición estudiados, UV 40 y UV 60. Comportamiento que apoya la relación: a un mayor tiempo de exposición, las bandas características del carbonilo presentan una mayor intensidad. Por tanto, de la estrategia fotoactivación es posible decir que, bajo la metodología descrita, es necesario un

tiempo de exposición igual o mayor a 40 minutos por inmersión para producir el anclaje deseado del TiO_2 y los grupos carboxílicos.

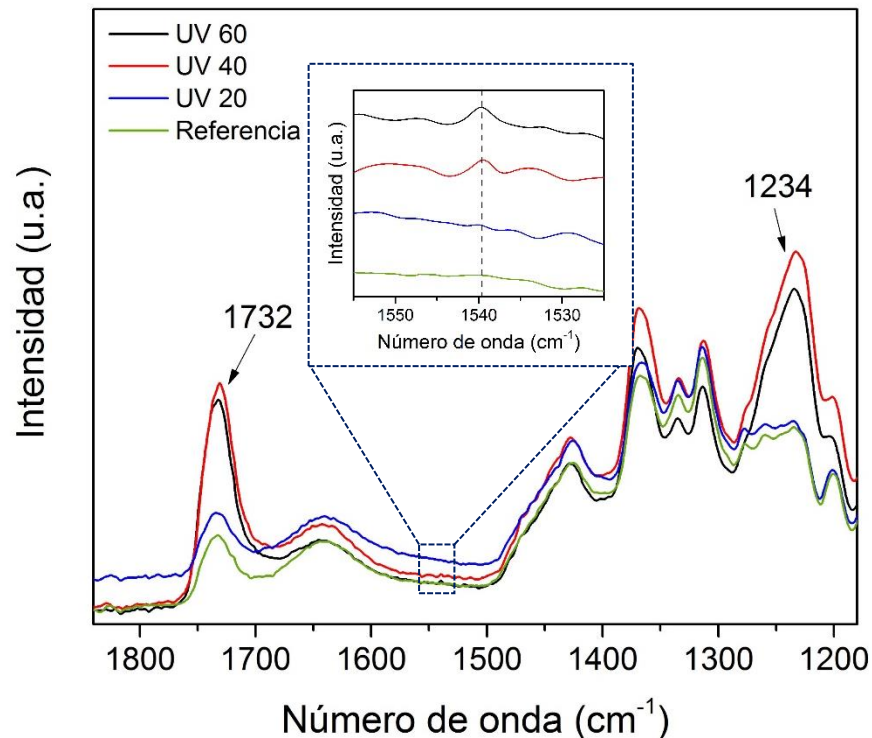


Figura 7. Espectro FTIR-ATR de los textiles funcionalizados con fotoactivación y referencias

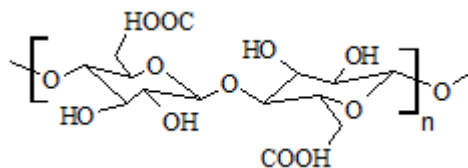


Figura 8. Esquemmatización de la celulosa oxidada en sus grupos hidroximetil

3.3 Influencia del tipo de espaciador sobre la superficie de la celulosa durante la fase de inmovilización

La Tabla 2 recopila los pesos promedios de los textiles impregnados con ayuda de espaciador, AS y AC, antes y después de la inmovilización del catalizador para esta estrategia. Aquí el peso ganado se relaciona con las contribuciones de los pesos del espaciador y del catalizador adheridos, sin

embargo, no es posible saber la proporción exacta de dichas contribuciones. Como era de esperarse, estos pesos fueron mayores que el de referencia.

Tabla 2.

Pesos de textiles modificados con estrategia uso de espaciadores

Textiles	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Peso ganado [g]
Referencia	0,5664 ± 0,0115	0,5683 ± 0,0126	0,0019 ± 0,0016
AS	0,5505 ± 0,0107	0,5625 ± 0,0121	0,0120 ± 0,0018
AC	0,5675 ± 0,0022	0,5830 ± 0,0015	0,0155 ± 0,0012

De nuevo, para confirmar la presencia del catalizador sobre el textil, la *Figura 9* muestra el espectro Raman de los textiles modificados con cada espaciador y del TiO₂. Aquí las señales de los textiles presentan más fluorescencia que las de los textiles de la estrategia anterior, debido a la naturaleza orgánica de los ácidos carboxílicos. No obstante, es posible distinguir las bandas características de la fase cristalina anatasa del TiO₂ P25 en el espectro de los textiles.

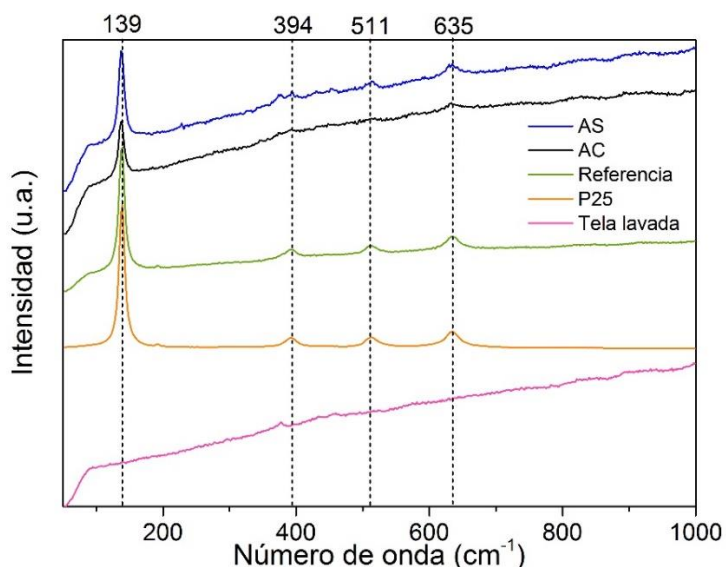


Figura 9. Espectro Raman de los textiles funcionalizados con espaciadores y referencias

Como se explicó anteriormente, la unión del espaciador se da por una reacción de esterificación en la cual se forman grupos funcionales tipo éster y es por esto que se intensifican las señales del enlace C=O en el espectro de la *Figura 10*. Además, al igual que en la estrategia anterior, es posible observar una señal en la banda correspondiente a enlaces carboxilatos metálicos, pero únicamente

en el textil modificado con ácido cítrico. Lo anterior puede ser atribuido a que el al tener tres grupos carboxílicos libres, existe mayor probabilidad de enlazarse con el TiO_2 , mientras que, los dos extremos del ácido succínico pudieron unirse a la celulosa, como se muestra en la *Figura 11*.

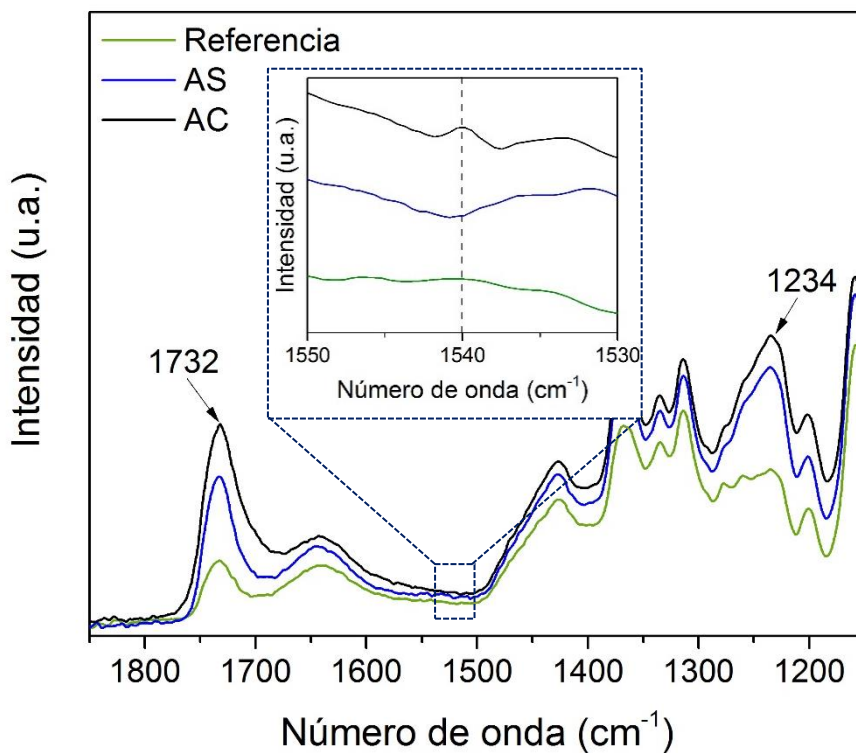


Figura 10. Espectro FTIR-ATR de los textiles funcionalizados con espaciadores

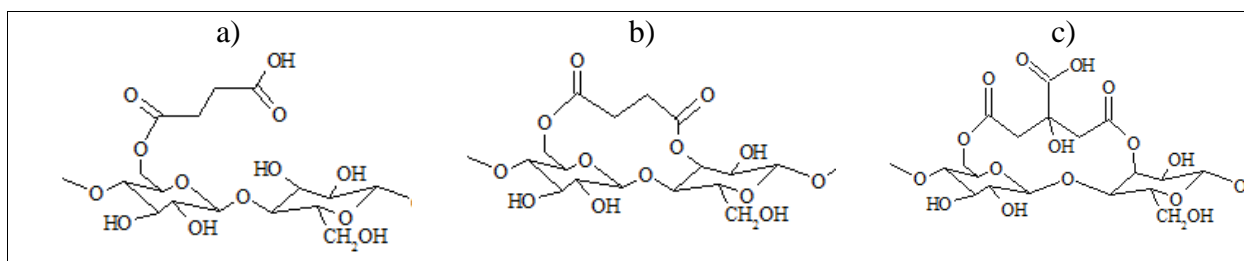


Figura 11. Posibles formas de enlace entre espaciador y celulosa. a) ácido succínico enlazado en uno de sus extremos a la celulosa, b) ácido succínico enlazado en ambos extremos a la celulosa, c) ácido cítrico enlazado en dos de sus extremos a la celulosa

3.4 Evaluación de la estabilidad y morfología de los textiles funcionalizados después de pruebas de fotodesinfección

Tras la elaboración y caracterización inicial de los textiles fotobactericidas, se realizaron las pruebas de fotodesinfección para evaluar su desempeño, el total de pruebas fue 14 y cada una de ellas equivale a un ciclo de uso. La *Figura 12* y la *Figura 13* muestran la actividad fotobactericida de los textiles funcionalizados con fotoactivación y con espaciador respectivamente en 3 de los 14 ciclos de uso. Esta actividad es representada en la supervivencia bacteriana (recuento por microgota) a lo largo de las 3 horas de reacción con el textil fotobactericida y luego de 24 horas de incubación sin presencia del textil en oscuridad.

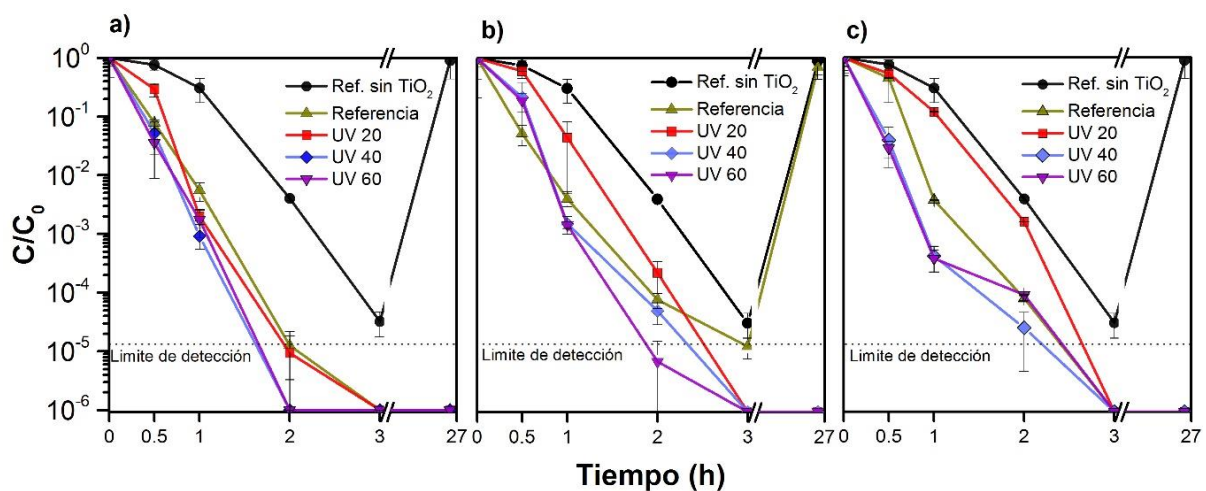


Figura 12. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con estrategia de fotoactivación, a) ciclo de uso inicial, b) ciclo de uso 9, c) ciclo de uso 14

Ahora, las *Figura 12.a), b) y c)* representan los recuentos de las reacciones de fotodesinfección utilizando los textiles funcionalizados UV 20, UV 40, UV 60, los textiles de referencia y sin utilizar catalizador o fotólisis (Ref. sin TiO₂). La *Figura 12.a)* muestra mejores desempeños en la muerte bacteriana para los textiles irradiados por más tiempo (UV 40 y UV 60). Estos alcanzaron una concentración bacteriana imperceptible en las 3 gotas durante el recuento (según el límite de

detección de la técnica) transcurridas 2 horas de reacción. Para el caso de UV 20, los resultados de desinfección no fueron tan rápidos a pesar de aparentar más catalizador adherido, debido posiblemente a la pérdida de catalizador por manipulación previa a la prueba, lo que justifica la no formación del enlace carboxilato ya mencionado. De igual forma, todos los textiles probados alcanzaron la desinfección completa al cabo de las 3 horas y no presentaron crecimiento de colonias después de las 24 horas a las condiciones ya descritas.

En el ciclo de uso intermedio, *Figura 12.b*), es apreciable la desmejora en el proceso de desinfección, así como el crecimiento bacteriano luego de las 24 horas en la muestra tratada con el textil de referencia. Este crecimiento se considera una falla (en adelante denominado así) y podría inducir al fin de su vida útil, a pesar de volver a mostrar un buen resultado en ciclos de uso posteriores (ver Apéndice A). Es necesario resaltar que no tener presencia de colonias bacterianas sobre el límite de detección luego de las 24 horas, significa una desinfección efectiva, puesto que, con la radiación solar sin ayuda de catalizador la biomasa aparentemente muerta, solo se inactiva y pasado el tiempo vuelve a activarse a pesar de estar en un medio carente de nutrientes.

En cuanto a los textiles con la estrategia espaciadores, puede decirse que el textil AC exhibe un desempeño fotobactericida estable a lo largo de los 14 ciclos de uso (ver Apéndice B), a diferencia del textil AS, que a pesar de mostrar un mejor desempeño de desinfección bacteriana al cabo de 2 horas de reacción en el ciclo uso 14, presenta una falla al final de este (*Figura 13 c*). Lo anterior, se suma a lo visto en el espectro infrarrojo y pone en ventaja al tratamiento con ácido cítrico sobre el tratamiento con ácido succínico.

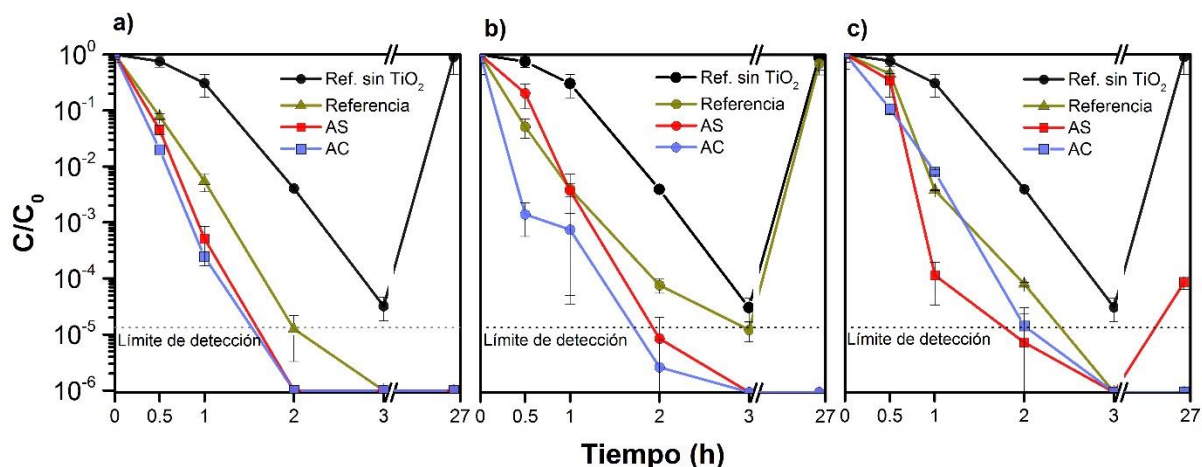


Figura 13. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con estrategia de espaciadores, a) ciclo de uso inicial, b) ciclo de uso 9, c) ciclo de uso 14

Cabe resaltar que el desempeño fotobactericida de UV 60 y AS fue en promedio similar entre ellas, adicionalmente UV 60, UV 40 y AC fueron las únicas muestras que lograron 14 ciclos de uso efectivos, sin falla. Lo anterior, sumado a la favorable tasa de desinfección promedio dentro de las 3 horas de reacción, hace que no exista diferencia entre ellas en cuanto al desempeño bactericida. En la *Tabla 3* se presentan relaciones de concentración bacteriana a las 2 horas de reacción, valores promedio de los 14 ciclos de uso para cada grupo de muestras y referencias, (ver Apéndice A y Apéndice B).

Tabla 3.

Relación promedio entre la concentración bacteriana al cabo de 2 horas de reacción y la concentración inicial de 14 ciclos de uso

Referencia	SODIS	UV 20	UV 40	UV 60	AS	AC
$2,67 \times 10^{-5}$	$4,04 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-5}$

De todas las reacciones realizadas es apreciable la eficiencia del TiO_2 sobre los resultados de las muestras sin catalizador, ya que en todos los textiles funcionalizados al cabo de las 3 horas de reacción los recuentos bacterianos fueron nulos, mientras que, en todas las repeticiones de la prueba de referencia sin TiO_2 no solo tardó más tiempo en tener una concentración baja, sino que

sus muestras incubadas en oscuridad resultaron en falla con una concentración bacteriana igual a la inicial.

Otro aspecto importante, es que a lo largo de los ciclos de uso todos los textiles presentaron una desmejora o mejora en cuanto a la velocidad de desinfección a lo largo de los ciclos de uso. Este comportamiento puede ser atribuido al ensuciamiento y lavado del catalizador con restos de biomasa. La *Tabla 4* muestra un ejemplo de este comportamiento para la muestra tratada con AC

Tabla 4.

Relación entre la concentración bacteriana al cabo de 2 horas de reacción y la concentración inicial de 14 ciclos de uso del textil AC

	Uso 1	Uso 2	Uso 3	Uso 4	Uso 5	Uso 6	Uso 7
C/C	0	1,580x10 ⁻⁵	1,26x10 ⁻⁵	2,550x10 ⁻⁵	0	0	1,164x10 ⁻⁴
	Uso 8	Uso 9	Uso 10	Uso 11	Uso 12	Uso 13	Uso 14
C/C	7,542x10 ⁻⁵	2,770x10 ⁻⁶	2,197x10 ⁻⁵	0	9,189x10 ⁻⁵	9,091x10 ⁻⁵	1,504x10 ⁻⁵

Además, como medida indirecta se realizó la comparación de la intensidad en las señales del espectro Raman entre los textiles recién funcionalizados y ellos mismos luego de 8 ciclos de uso. Se tomaron 3 puntos aleatorios de los textiles en los cuales se observó similitud de los espectros obtenidos, lo que hizo viable la comparación a pesar de no tener superficies funcionalizadas completamente homogéneas. De las 4 señales pertenecientes a la fase anatasa del TiO₂ P-25 la de más intensidad, 139 cm⁻¹, continúa visible en todas las muestras después de 8 ciclos de uso, sin embargo, estos espectros presentan más fluorescencia lo que dificulta el avistamiento de las otras señales, que son mucho menos intensas. La fluorescencia atribuida a la presencia de materia orgánica en la superficie aumenta luego del octavo ciclo de uso y puede relacionarse con restos de biomasa retenida en la superficie de los textiles.

En lo que respecta a los textiles tratados con fotoactivación, los UV 60 (*Figura 14.d*) presentan una banda intensa similar antes y después de 8 ciclos de uso, y son visibles las bandas con señales

más pequeñas a pesar de la fluorescencia. Los UV 40 (*Figura 14.c*) también mantienen la primera señal intensa, mientras que los UV 20 (*Figura 14.b*) muestran un espectro con una señal considerablemente más baja luego de los 8 ciclos de uso, semejante a los textiles de referencia, comportamiento asociado a la pérdida del catalizador e indirectamente a una adherencia de TiO_2 más débil. Con respecto a los textiles modificados con ácidos la disminución en la señal más intensa es proporcional en ambos casos (*Figura 14.e* y *Figura 14.f*).

Luego de conocer el desempeño de los textiles en la fotodesinfección, se evaluó cualitativamente la morfología de las fibras textiles por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). La *Figura 15* contiene las imágenes obtenidas por SEM para los textiles UV 60, AS y AC recién funcionalizados (*Figura 15 a, c y e*) y después de 14 ciclos de uso (*Figura 15 b, d y f*). En esta oportunidad no fue posible complementar la técnica de SEM con la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para identificar la naturaleza del compuesto que aparece en la superficie de las fibras textiles, no obstante, ésta se corroboró por medio del análisis de espectroscopía Raman.

En general los textiles exhibieron una distribución similar del catalizador antes de su primer ciclo de uso: algunas regiones con aglomeraciones y otras con una distribución más fina. Aunque el contraste entre los textiles no usados y los usados durante 14 ciclos de uso confirma una pérdida en la cantidad de TiO_2 , queda una carga que es perceptible por la técnica y ratifica el desempeño fotobactericida de los textiles hasta el último ciclo de uso probado.

En cuanto al aspecto de las fibras, las imágenes revelan desgaste en algunas fibras que conforman los hilos de los textiles, los cuales se aprecian más compactas y ordenadas cuando no han sido usadas. En el caso de UV 60 la imagen no expone fibras claramente quebradas como si se ven en las imágenes de AS y AC. Ahora bien, la percepción sensorial son telas que ganan rigidez

justo después de la funcionalización y la van perdiendo a lo largo de los ciclos de uso, debido posiblemente a la reducción de la cantidad de TiO_2 en su superficie. Finalmente, luego del ciclo de uso 14 ninguno de los textiles presentó fisuras o daños en su estructura perceptibles al ojo humano. (ver Apéndice C).

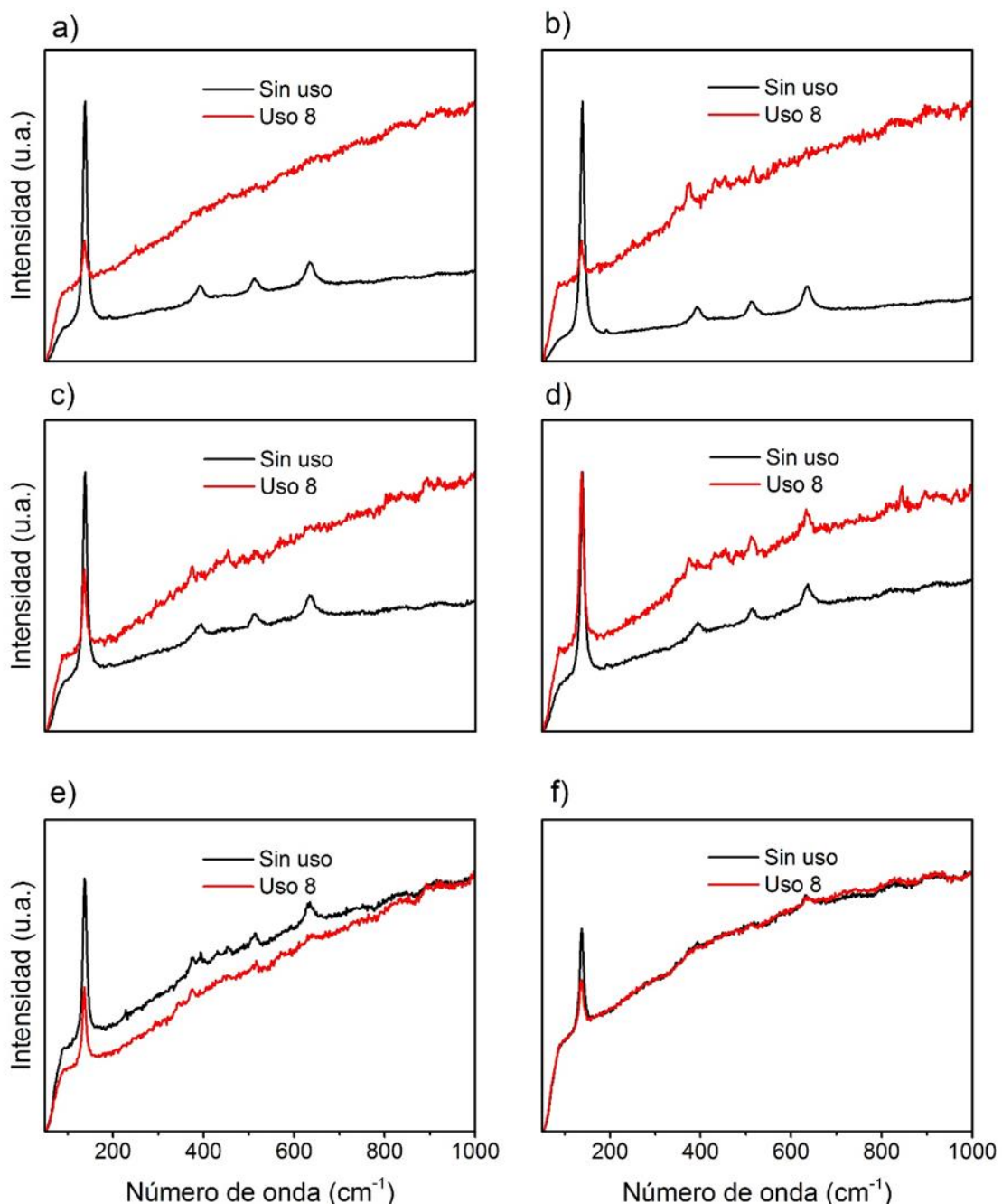


Figura 14. Espectros Raman de a) textil de referencia sin estrategia, b) textil UV 20, c) textil UV 40, d) textil UV 60, e) textil AS y f) textil AC, sin uso y luego de 8 ciclos de uso

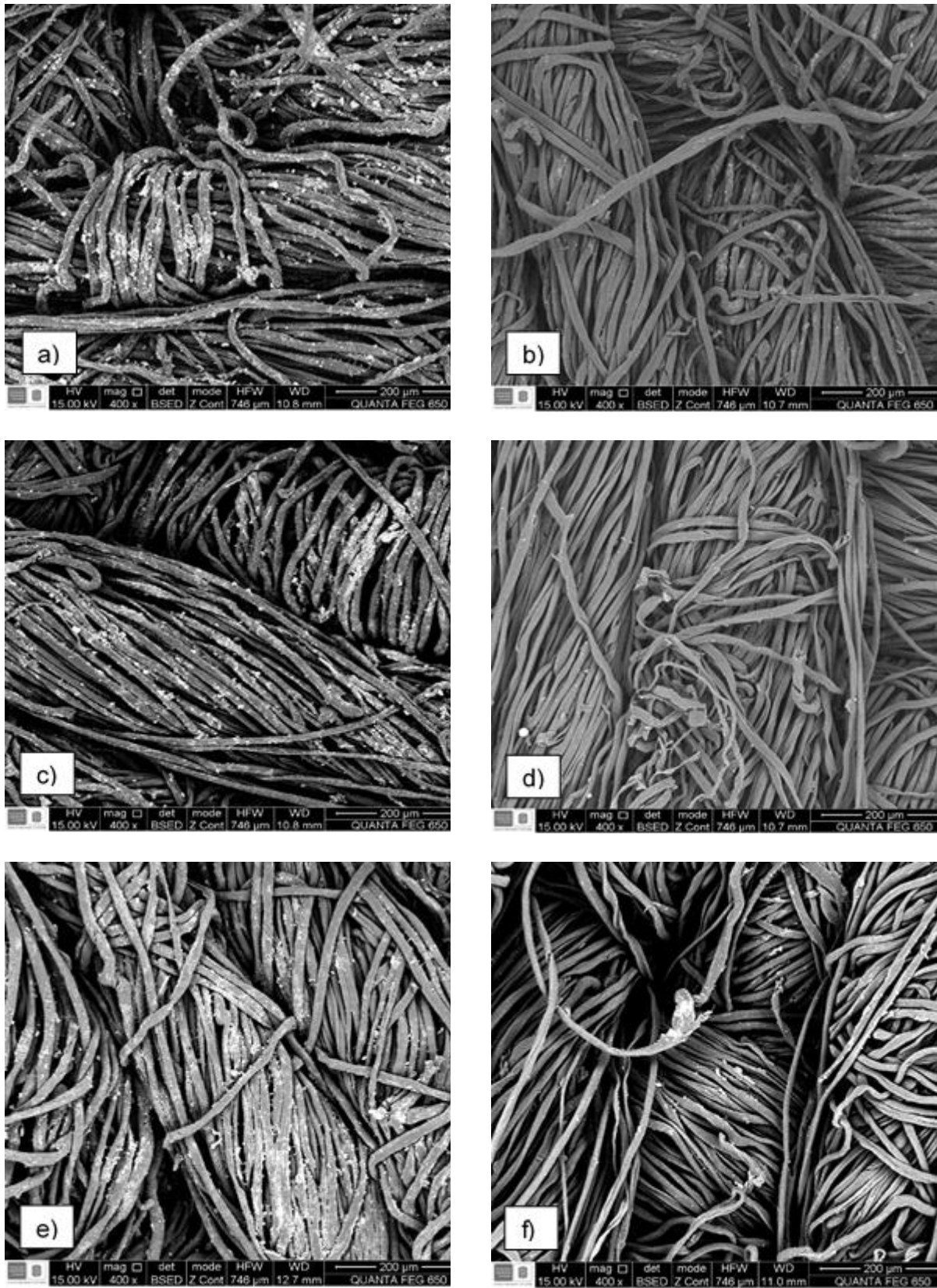


Figura 15. Micrográficas SEM de a) UV 60 sin uso, b) UV 60 ciclo de uso 14, c) AS sin uso, d) AS ciclo de uso 14, e) AC sin uso, f) AC ciclo de uso 14

4. Conclusiones

La implementación de cualquiera de las estrategias estudiadas para la obtención de textiles fotobactericidas algodón/TiO₂ conlleva a una mejora en la estabilidad de estos, representada a través del desempeño en las reacciones de fotodesinfección de agua contaminada con *E. coli*, consiguiendo un total de 13 ciclos de uso efectivos en comparación con los 9 ciclos de uso alcanzados por el textil de referencia.

El tiempo de irradiación bajo la lámpara de luz ultravioleta utilizado en la estrategia de fotoactivación tiene relación en la formación de complejos carboxilato metálicos, los cuales generan una adherencia más estable. De los tiempos evaluados, el mínimo efectivo encontrado para la formación del complejo fue de 40 minutos.

De los dos ácidos carboxílicos estudiados como espaciadores, el ácido cítrico mostró ventajas sobre el ácido succínico tales como: desinfección efectiva en todos los ciclos de uso probados, generación de complejos carboxilato metálicos y menor costo de compra. Por tanto, se elige como espaciador adecuado para esta estrategia.

En definitiva, la estrategia de fotoactivación presenta buenos resultados de desinfección, menor pérdida aparente de catalizador y tiene menores requerimientos en su proceso de elaboración, pues no necesita reactivos complementarios ni tiempo adicional posicionándose como la estrategia más viable de este estudio.

Referencias bibliográficas

- Abidi, N., Cabrales, L., & Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, *100*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>
- Abidi, N., Hequet, E., Cabrales, L., Gannaway, J., Wilkins, T., & Wells, L. W. (2008). Evaluating cell wall structure and composition of developing cotton fibers using Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, *107*(1), 476–486. <https://doi.org/10.1002/app.27100>
- Alvarez, V., & Polo, B. (2012). *Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TiO₂*. Universidad Industrial de Santander.
- An, T., Zhao, H. J., & Wong, P. K. (2017). *Advances in Photocatalytic Disinfection* (pp. 1–16). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53496-0>
- Bashari, A., Shakeri, M., Shirvan, A. R., & Najafabadi, S. A. N. (2018). Functional Finishing of Textiles via Nanomaterials. In *Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles* (pp. 1–70). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119459804.ch1>
- Bautista, G. (2009). *Evaluación en 3 microambientes diferentes de la termoresistencia de una cepa de Salmonella spp aislada de compost*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Boufi, S., Abid, M., Bouattour, S., Ferraria, A. M., Conceição, D. S., Ferreira, L. F. V., Corbel, G., Neto, P. M., Lopes, P. A., Vilar, M. R., & do Rego, A. M. B. (2019). Cotton functionalized with nanostructured TiO₂-Ag-AgBr layer for solar photocatalytic degradation of dyes and toxic organophosphates. *International Journal of Biological Macromolecules*, *128*, 902–910. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.218>
- Caballero, M., & Martínez, D. (2017). *Incremento de la vida útil de fibras textiles modificadas con TiO₂ en la desinfección de aguas contaminadas con e. coli en un reactor captador parabólico compuesto*. Universidad Industrial de Santander.
- Camargo, A., & Oróstegui, D. (2017). *Fotodesinfección de agua contaminada mediante TiO₂ inmovilizado sobre fibras textiles en un reactor CPC* [Universidad Industrial de Santander].

<https://doi.org/10.1002/ejsp.2570>

- Coseri, S., Biliuta, G., Simionescu, B. C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., & Harabagiu, V. (2013). Oxidized cellulose—Survey of the most recent achievements. *Carbohydrate Polymers*, *93*(1), 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.086>
- Cuervo, J., & Niño, S. (2019). *Análisis de la fotodesinfección de agua contaminada con coliformes mediante TiO2 inmovilizado sobre un textil a escala laboratorio*. Universidad Industrial de Santander.
- Daoud, W. A., Leung, S. K., Tung, W. S., Xin, J. H., Cheuk, K., & Qi, K. (2008). Self-cleaning keratins. *Chemistry of Materials*, *20*(4), 1242–1244. <https://doi.org/10.1021/cm702661k>
- Dhananjeyan, M. R., Mielczarski, E., Thampi, K. R., Buffat, P., Bensimon, M., Kulik, A., Mielczarski, J., & Kiwi, J. (2001). Photodynamics and Surface Characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ Photocatalysts Immobilized on Modified Polyethylene Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(48), 12046–12055. <https://doi.org/10.1021/jp011339q>
- Evonik. (2015). *Aerixude, areodisp and aeroperl titanium dioxide as photocatalyst*.
- Foruzanmehr, Mr., Boulos, L., Vuillaume, P. Y., Elkoun, S., & Robert, M. (2017). The Effect of cellulose oxidation on interfacial bonding of nano-TiO₂ coating to flax fibers. *Cellulose*, *24*(3), 1529–1542. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1185-6>
- Fras, L., & Stana-Kleinschek, K. (2002). Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration. *Lenzinger Berichte*, *81*(January), 80–88.
- Garavito, A., & Sanabria, D. (2019). *Influencia de la concentración del KH₂PO₄ y la temperatura de curado en la funcionalización de fibras textiles con TiO₂* [Universidad Industrial de Santander]. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Giesz, P., Mackiewicz, E., Grobelny, J., Celichowski, G., & Cieślak, M. (2017). Multifunctional hybrid functionalization of cellulose fabrics with AgNWs and TiO₂. *Carbohydrate Polymers*, *177*(August), 397–405. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.087>
- Gotić, M., Ivanda, M., Sekulić, A., Musić, S., Popović, S., Turković, A., & Furić, K. (1996). Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis. *Materials Letters*, *28*(1–3),

225–229. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)00061-4](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00061-4)

Hernández Rodríguez, M. J., Pulido Melián, E., González Díaz, O., Araña, J., Macías, M., González Orive, A., & Doña Rodríguez, J. M. (2016). Comparison of supported TiO₂ catalysts in the photocatalytic degradation of NO_x. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *413*, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.12.007>

Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, *53*(1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

Instituto Nacional de Salud. (2019). *Semana epidemiológica 42 Morbilidad por Enfermedad Diarreica Aguda Situación nacional*.

Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., & Jacoby, W. A. (1999). Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, *65*(9), 4094–4098.

Meilert, K. T., Laub, D., & Kiwi, J. (2005). Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *237*(1–2), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.03.040>

Montazer, M., & Pakdel, E. (2010). Reducing Photoyellowing of Wool Using Nano TiO₂. *Photochemistry and Photobiology*, *86*(2), 255–260. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2009.00680.x>

Montazer, M., Pakdel, E., & Behzadnia, A. (2011). Novel feature of nano-titanium dioxide on textiles: Antifelting and antibacterial wool. *Journal of Applied Polymer Science*, *121*(6), 3407–3413. <https://doi.org/10.1002/app.33858>

Montazer, M., Pakdel, E., & Moghadam, M. B. (2010). Nano titanium dioxide on wool keratin as UV absorber stabilized by butane tetra carboxylic acid (BTCA): A statistical prospect. *Fibers and Polymers*, *11*(7), 967–975. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0967-y>

Nascimento, J. H. O. do, Luz, R. F., Galvão, F. M. F., Melo, J. D. D., Oliveira, F. R., Ladchumanandasivam, R., & Zille, A. (2015). Extraction and Characterization of Cellulosic Nanowhisker Obtained from Discarded Cotton Fibers. *Materials Today:*

Proceedings, 2(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.001>

Pawar, R. C., & Lee, C. S. (2015). Basics of Photocatalysis. In *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification* (pp. 1–23). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39310-2.00001-1>

Qi, K., Daoud, W. A., Xin, J. H., Mak, C. L., Tang, W., & Cheung, W. P. (2006). Self-cleaning cotton. *Journal of Materials Chemistry*, 16(47), 4567. <https://doi.org/10.1039/b610861j>

Shu, S. X., & Li, C. R. (2011). Fabrication and Characterization of Regenerated Cellulose/TiO₂ Nanocomposite Hybrid Fibers. *Advanced Materials Research*, 418–420, 237–241. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.418-420.237>

Velasco, E., Baldovino-Medrano, V. G., Gaigneaux, E. M., & Giraldo, S. A. (2016). Development of an Efficient Strategy for Coating TiO₂ on Polyester-Cotton Fabrics for Bactericidal Applications. *Topics in Catalysis*, 59(2–4), 378–386. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0429-2>

Wang, S., Hou, W., Wei, L., Jia, H., Liu, X., & Xu, B. (2007). Antibacterial activity of nano-SiO₂ antibacterial agent grafted on wool surface. *Surface and Coatings Technology*, 202(3), 460–465. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.012>

World Health Organization. (2017). *Enfermedades diarreicas*.

Zhang, X., Chen, W., Lin, Z., Yao, J., & Tan, S. (2011). Preparation and Photocatalysis Properties of Bacterial Cellulose/TiO₂ Composite Membrane Doped with Rare Earth Elements. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41(8), 997–1004. <https://doi.org/10.1080/15533174.2011.591334>

Apéndices

Apéndice B. Curva de crecimiento *Escherichia coli*

En la curva de crecimiento de *Escherichia coli*, resulta complejo afirmar la presencia de la fase de transición, sin embargo, teniendo en cuenta la disminución de la división celular, podría decirse que existe una fase de transición de la hora 3.25 a la hora 8. La biomasa en fase exponencial puede tomarse desde la hora 0.25 a la hora 3.25 y en fase estacionaria desde la hora 8.

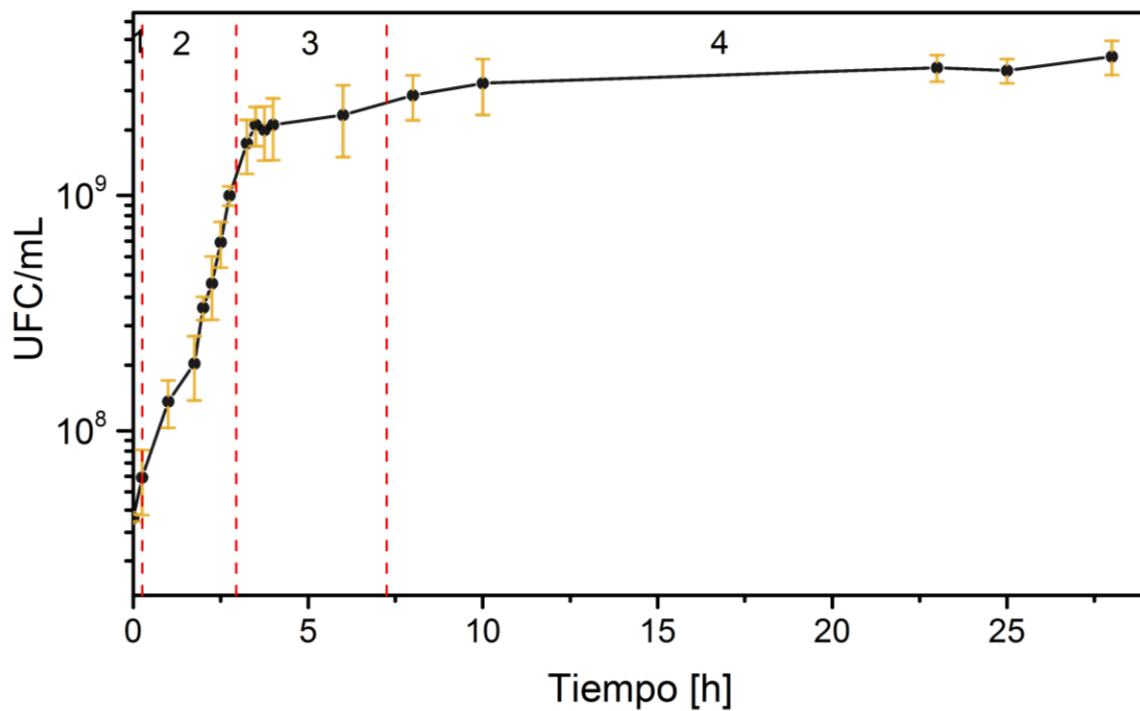


Figura 16. Cinética de crecimiento de *Escherichia coli* en caldo de cultivo Luria Bertani LB. 1) fase de transición o lag, 2) fase exponencial, 3) fase de transición, 4) fase estacionaria

Apéndice B. Proceso de diluciones seriadas y sembrado por microgota

Uno de los métodos de recuento más utilizados es el recuento de células viables, con el cual se puede distinguir entre células viables y no viables. Este método puede llevarse a cabo de tres formas y una de ellas es la técnica por microgota. En este tipo de conteo de células viables, las colonias no siempre han de proceder de una sola célula, dado que algunas bacterias pueden formar agrupaciones y estas serán las que darán origen a la colonia; por lo anterior, los reportes de esta metodología se refieren a “unidades formadoras de colonia” o UFC; unidad que, corresponde como mínimo a una bacteria.

Preparación del banco de diluciones: En cada uno de los tubos eppendorf estériles se adiciona 900µL de solución salina estéril al 0.85%. De la muestra por analizar se toman 100 µL y se adicionan al primer tubo eppendorf, el cual es agitado en vortex. De este primer tubo se toman 100 µL y se transfieren al siguiente tubo eppendorf, se repite el paso anterior hasta alcanzar la dilución deseada.

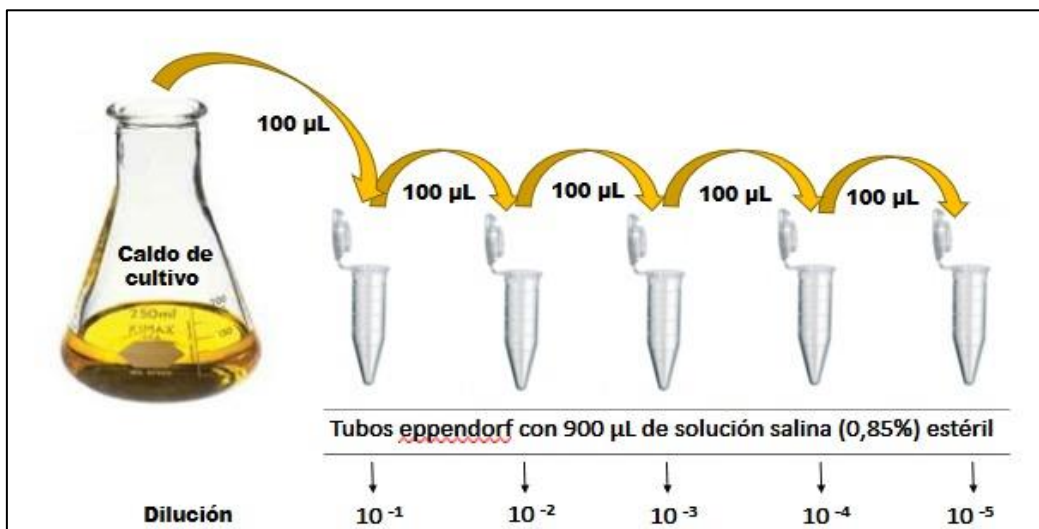


Figura 17. Diluciones seriadas

Siembra de las microgotas en el medio de cultivo: Dividir la caja Petri con medio de cultivo previamente solidificado en 4 partes iguales. (cada una de las últimas cuatro diluciones se siembra en un cuadrante). De las últimas cuatro diluciones realizadas, tomar 10µL y adicionarlos sobre el medio de cultivo, sin extender la gota, este proceso se realiza por triplicado para cada una de las diluciones en cada uno de los cuadrantes. Este paso se realiza de la dilución más diluida a la más concertada. Finalmente dejar secar totalmente las gotas para posteriormente incubar a 37°C durante 18-24 horas.

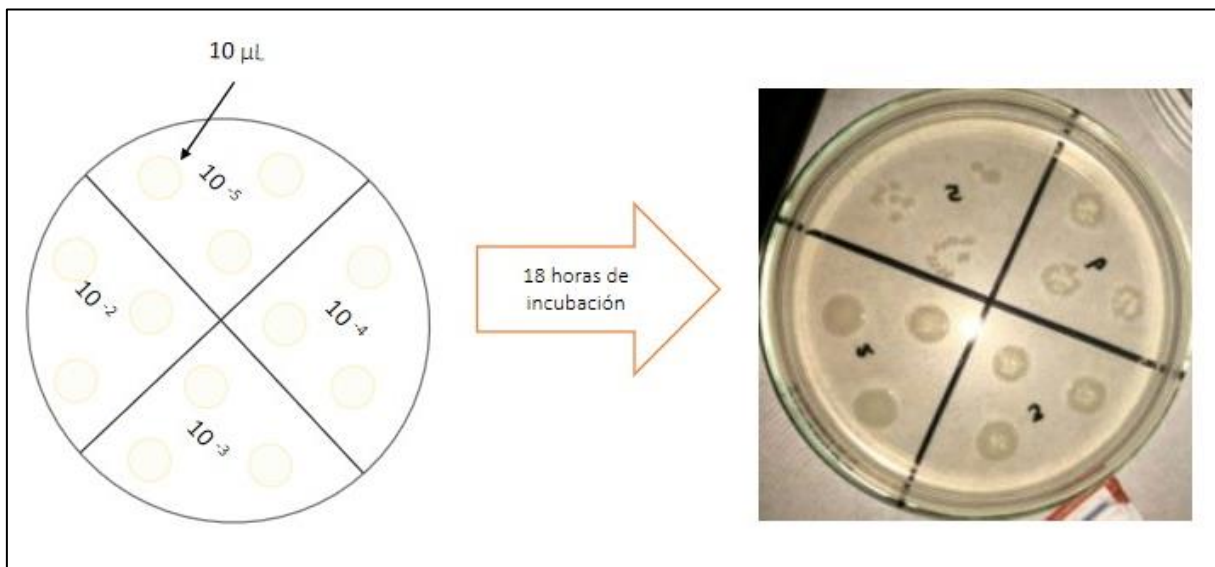


Figura 18. Cajas petri sembradas por la técnica de microgota

Apéndice A. Recuento de las reacciones de fotodesinfección para los textiles modificados con la estrategia de fotoactivación

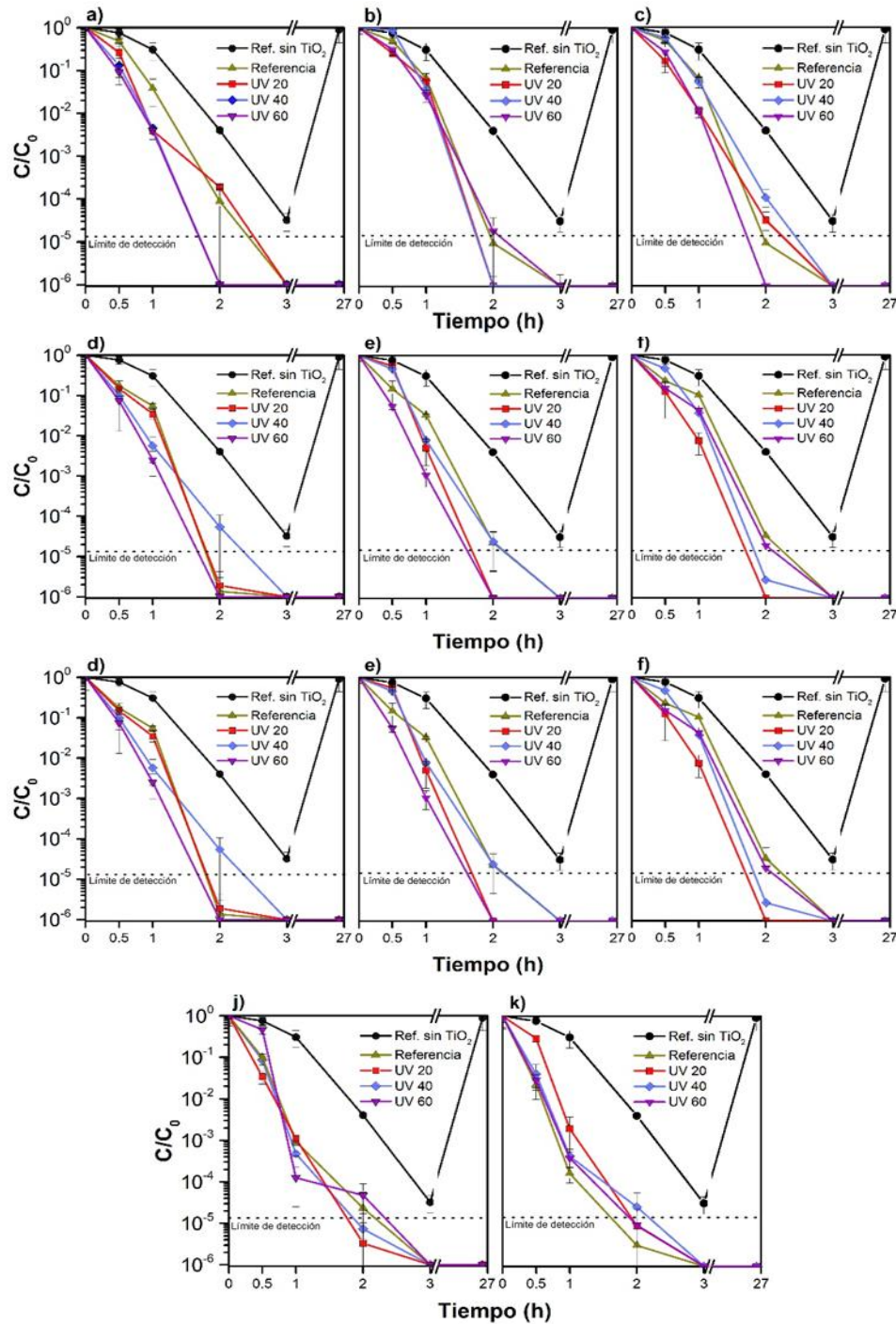


Figura 19. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con fotoactivación, a) ciclo de uso 2, b) ciclo de uso 3, c) ciclo de uso 4, d) ciclo de uso 5, e) ciclo de uso 6, f) ciclo de uso 7, g) ciclo de uso 8, h) ciclo de uso 10, i) ciclo de uso 11, j) ciclo de uso 12, k) ciclo de uso 13

Apéndice B. Recuento de las reacciones de fotodesinfección para los textiles modificados con la estrategia de espaciadores

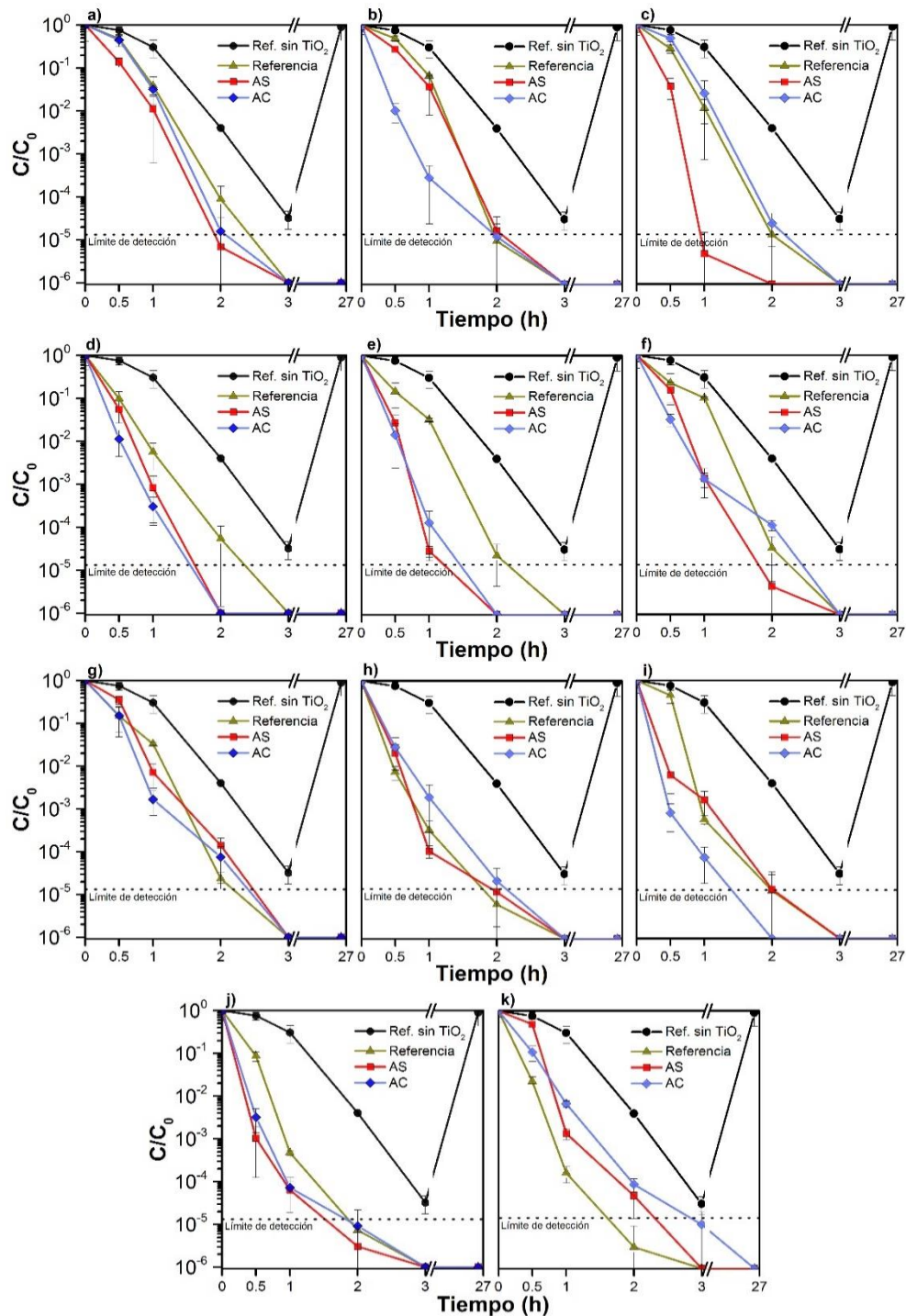


Figura 20. Desempeño fotobactericida de textiles funcionalizados con estrategia de espaciadores, a) ciclo de uso 2, b) ciclo de uso 3, c) ciclo de uso 4, d) ciclo de uso 5, e) ciclo de uso 6, f) ciclo de uso 7, g) ciclo de uso 8, h) ciclo de uso 10, i) ciclo de uso 11, j) ciclo de uso 12, k) ciclo de uso 13

Apéndice C. Fotografías de los textiles



Figura 21. *Textil comercial Drill Vulcano sin funcionalizar*

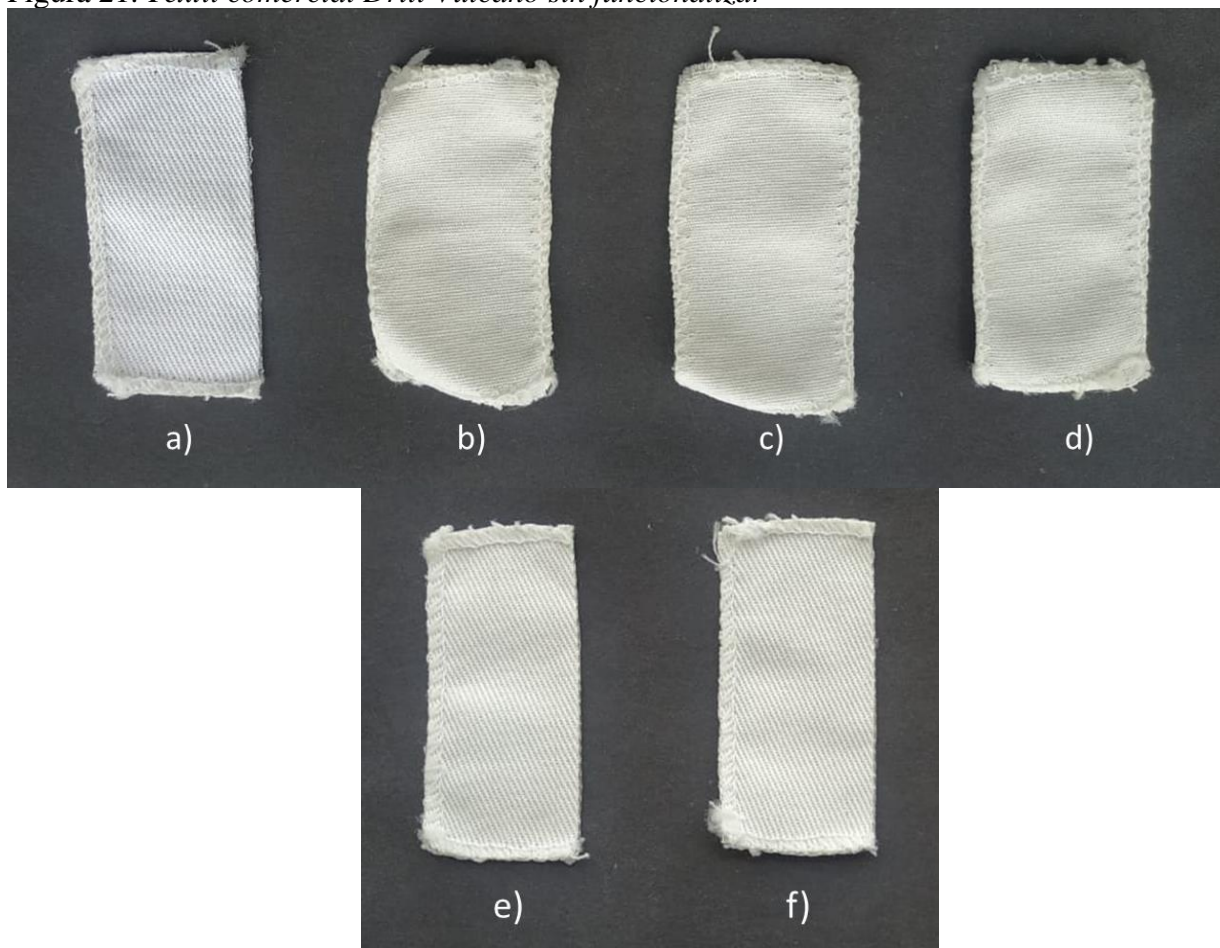


Figura 22. Textiles funcionalizados y usados por 14 ciclos de uso, a) Referencia, b) UV 20, c) 40 UV, d) 60 UV, e) AS, f) AC