

**ESTUDIO DE LA INMOVILIZACIÓN DE TiO_2 EN POLIÉSTER
FUNCIONALIZADO PARA EL DESARROLLO DE TEXTILES
FOTOBACTERICIDAS**

EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**ESTUDIO DE LA INMOVILIZACIÓN DE TIO₂ EN POLIÉSTER
FUNCIONALIZADO PARA EL DESARROLLO DE TEXTILES
FOTOBACTERICIDAS**

EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO

**Trabajo de investigación para optar al título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Directora

Ing. Química, M.Sc, Ph.D. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

*A mi papá que está en el cielo, y a mis amores Xiomara y Luz Marina que siempre
me acompañan*

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Sonia A. Giraldo por su constante apoyo, orientación y sus valiosas enseñanzas.

A los calificadores de este trabajo Marianny Combariza y Gilles Gauthier por sus aportes y disposición.

A Victor Baldovino y colaboradores por los análisis XPS y sus sugerencias.

A Camilo Castro por su contribución en el planteamiento de la metodología y análisis de resultados.

A Colciencias por la beca otorgada en el marco del programa Jóvenes Investigadores 2010.

A la profesora Martha Lucia Hincapié por sus instrucciones en el área de microbiología.

A la gran familia del CICAT por su acompañamiento en el desarrollo de este trabajo.

A los perritos Iván y Mauricio, por participar de inicio a fin en todo el desarrollo de mis estudios de Maestría, por sus consejos y por estar siempre ahí.

A mi familia por tener siempre una voz de aliento, en especial a mi mamá Marina, mi tía Luz Mery, mi primita y ahijada Nicolle, el gordo Javier, el joven Ramirito, la polla Fabian y mis hermanos Andres y Ñotan.

A todos....Mil Gracias

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES MODIFICADOS CON TiO ₂	30
1.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	31
1.1.2. Modificación de textiles mediante la adhesión superficial de partículas de TiO ₂	32
1.1.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los textiles modificados...	33
1.1.3.1. Aspectos microbiológicos.	33
1.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	36
1.2.1. Desempeño fotobactericida de las muestras de PE modificadas con TiO ₂	36
1.2.2. Estabilidad de las muestras de PE modificadas con TiO ₂	39
1.3. CONCLUSIÓN DE CAPÍTULO	42
2. DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES MODIFICADOS CON TiO ₂ -SiO ₂ : INFLUENCIA DEL SiO ₂ COMO LIGANTE	48
2.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	49
2.1.2. Caracterización de los textiles modificados	50
2.1.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica del PE modificado con TiO ₂ - SiO ₂	50
2.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	51

2.2.1.	Desempeño fotobactericida de las muestras de PE modificadas con TiO ₂ -SiO ₂ : efecto del tiempo de inmersión.....	51
2.2.2.	Estudio de la morfología, composición y estabilidad de la muestra TiO ₂ -SiO ₂ /PE modificada con 4 h de inmersión.....	54
2.2.3.	Efecto del uso de SiO ₂ como ligante en muestras de PE modificadas con TiO ₂ , para aplicaciones fotobactericidas.....	59
2.3.	CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO.....	61
3.	OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TEXTILES DE ALGODÓN-POLIÉSTER PARA EL MEJORAMIENTO EN LA ADHESIÓN DE TiO ₂	64
3.1.	SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	66
3.1.1.	Modificación de textiles con TiO ₂ mediante un proceso fotocatalítico	66
3.1.2.	Caracterización de los textiles modificados con TiO ₂ mediante fotocatalisis	67
3.1.3.	Evaluación de la actividad fotobactericida del textil modificado mediante fotocatalisis.....	68
3.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	69
3.2.1.	Efecto de la fotocatalisis en la adhesión y distribución del TiO ₂ en las muestras de PE.....	69
3.2.2.	Análisis del desempeño fotobactericida y de la estabilidad de las muestras de PE modificadas con TiO ₂ bajo irradiación	79
3.3.	CONCLUSIÓN DE CAPÍTULO	83
4.	CONCLUSIONES.....	90
5.	RECOMENDACIONES	91
	BIBLIOGRAFÍA.....	92

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico que ocurre en la superficie del TiO_2 al irradiarse con luz UV en presencia de agua y oxígeno. R: compuesto orgánico.....	16
Figura 2. Estructuras de la celulosa y del PET.....	33
Figura 3. Cantidad de TiO_2 adherido en las muestras $\text{TiO}_2(x)/\text{PE}(y)$, donde x es el % en peso de TiO_2 en la suspensión y y es el tiempo de inmersión (min).....	38
Figura 4. Actividad fotobactericida de las muestras $\text{TiO}_2(x)/\text{PE}(y)$, donde x es el % en peso de TiO_2 en la suspensión y y es el tiempo de inmersión del textil (min). La prueba de Referencia corresponde a la evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y de la evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas.....	39
Figura 5. Disminución en la cantidad de TiO_2 adherido al PE a través de los usos.....	41
Figura 6. Actividad fotocatalítica durante tres usos de las muestras $\text{TiO}_2(x)/\text{PE}(y)$, donde x es el % en peso de TiO_2 en la suspensión y y es el tiempo de inmersión del textil: (a) $\text{TiO}_2(1)/\text{PE}(5)$, (b) $\text{TiO}_2(1)/\text{PE}(30)$, (c) $\text{TiO}_2(1)/\text{PE}(180)$, (d) $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(5)$, (e) $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(30)$ y (f) $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(180)$	42
Figura 7. Cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido como función del tiempo de inmersión del textil en una suspensión de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{TiO}_2/\text{Si}=2$).....	51

Figura 8. Actividad fotobactericida de los textiles modificados con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. La muestra. La prueba Referencia corresponde a la evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y de la evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas.....	52
Figura 9. Disminución en la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido al PE a causa del primer uso.....	53
Figura 10. Microscopia electrónica de barrido de las muestras de PE sin modificar (a) y PE modificado con 4h de inmersión, a diferentes magnificaciones (b)-(d).	55
Figura 11. Resultados cuantitativos del análisis EDS de la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión.....	56
Figura 12. Espectro ATR-FTIR de la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión.....	57
Figura 13. Actividad fotobactericida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{PE}$ modificada con 4 h de inmersión, durante varios usos.	59
Figura 14. Ilustración del arreglo de las partículas de TiO_2 en varios tipos de recubrimientos: (a) recubrimiento ideal, (b) recubrimiento con suspensiones de TiO_2 y (c) recubrimiento con TiO_2 y Sol-gel.....	61
Figura 15. Descomposición del espectro XPS del C1s presente en las muestras: (a) PE sin modificar, (b) PE modificado con TiO_2 , (c) y (d) PE modificado con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 , respectivamente.....	70
Figura 16. Fracción relativa de los grupos de C, determinados en el análisis XPS, presentes en las muestras: (a) PE sin modificar, (b) PE modificado con TiO_2 , (c) y (d) PE modificado con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 , respectivamente.....	71

Figura 17. Descomposición del espectro XPS del O1s presente en las muestras: (a) PE sin modificar, (b) PE modificado con TiO₂, (c) y (d) PE modificado con TiO₂ e irradiación a 250 y 750 W/m², respectivamente.....72

Figura 18. Esquema de las reacciones de oxidación ocurridas durante la modificación del PE con TiO₂ e irradiación: (a) oxidación de los grupos hidroximetil de la celulosa y (b) rompimiento de grupos éster del PET.....74

Figura 19. Espectros FTIR-ATR de las muestras de PE: sin modificar (PE), modificado con TiO₂ (TiO₂/PE), modificado con TiO₂ e irradiado a 250 W/m² (TiO₂-I(250)/PE) y a 750 W/m² (TiO₂-I(750)/PE).....75

Figura 20. Estructura del complejo metal carboxilato de coordinación quelante bidentado. Me: metal, R: celulosa o PET.....77

Figura 21. Imágenes SEM de las muestras a distintas magnificaciones: a) y b) PE modificado con TiO₂, c) y d) PE modificado con TiO₂ e irradiación a 250 W/cm² y e) y f) PE modificado con TiO₂ e irradiación a 750 W/cm².....78

Figura 22. Desempeño fotobactericida durante 3 usos de las muestras de PE: (a) modificadas con TiO₂ sin irradiar, (b) y (c) modificadas con TiO₂ e irradiación a 250 W/m² y 750 W/m², respectivamente.....79

Figura 23. Variación en la cantidad de TiO₂ adherido en las muestras de PE durante tres usos: (a) modificado con TiO₂ sin irradiación, (b) y (c) modificado con TiO₂ e irradiación a 250 y 750 W/m², respectivamente.....82

Figura 24. Estructura del metal carboxilato de forma iónica o no coordinada. Me: metal, R: celulosa o PET.....83

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA INMOVILIZACIÓN DE TiO_2 EN POLIÉSTER FUNCIONALIZADO PARA EL DESARROLLO DE TEXTILES FOTOBACTERICIDAS*

Autor: EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO**

Palabras claves: textil bactericida, poliéster, TiO_2 , adhesión, metal-carboxilato, fotocatalisis, *E. coli*.

El presente trabajo se desarrolló en tres etapas. En la primera etapa, se estudió el desempeño fotobactericida y la estabilidad de un textil modificado con distintas cantidades de TiO_2 . La modificación del textil se realizó por *dip-coating* y la cuantificación de la actividad fotobactericida de los textiles se efectuó mediante la inactivación de *E. coli* bajo luz solar simulada. En esta etapa se determinó que todos los textiles modificados con suspensiones de TiO_2 son fotoactivos en procesos de desinfección pero inestables a causa del desprendimiento del TiO_2 en cada reuso.

En la segunda etapa, los textiles fueron modificados por inmersión en una mezcla de TiO_2 -P25 con un gel de SiO_2 durante un tiempo entre 2 y 12 h. Las técnicas de caracterización usadas en esta etapa fueron SEM-EDS y FTIR-ATR y la cuantificación de la actividad se realizó como en la primera etapa. Se determinó que el uso de SiO_2 favorece la estabilidad del material pero disminuye su fotoactividad.

En la tercera etapa, la modificación del textil se realizó por inmersión en suspensiones de TiO_2 bajo irradiación solar simulada, con el fin de dar lugar a un proceso de dos pasos simultáneos: i) la formación de grupos polares en el textil mediante la oxidación fotocatalítica de los grupos hidroximetilo de la celulosa y ii) la adhesión de TiO_2 causada por su interacción con los grupos polares formados durante el proceso de oxidación. Los textiles modificados se caracterizaron por SEM, FTIR y XPS y se evaluaron mediante la inactivación de *E. coli*. Se demostró que los textiles modificados con TiO_2 bajo irradiación son activos y estables, al menos durante 3 ciclos de uso, en la fotodesinfección. La estabilidad de estos textiles está relacionada con la formación de complejos Ti-carboxilato.

* Trabajo de investigación de Maestría en Ingeniería Química.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Directora: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D

ABSTRACT

TÍTULO: STUDY OF IMMOBILIZATION OF TiO₂ IN FUNCTIONALIZED POLYESTER FOR THE DEVELOPMENT OF SMART FABRICS*

Author: EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO**

Keywords: antibacterial fabric, polyester, TiO₂, adhesion, metal-carboxylate, photocatalysis, *E. coli*.

This study was developed in three phases. In the first phase, the photoactivity and stability of a fabric modified with different amounts of TiO₂ were studied. The modification is made by dip-coating of the fabric in TiO₂ suspensions. The bactericidal activity of the fabric was evaluated by inactivation of *E. coli* under simulated sunlight. It was determined that all textile modified are photoactive in disinfection processes but unstable due to the detachment of TiO₂ in each reuse.

In the second phase, the fabrics were modified by immersion in a mixture of SiO₂ and TiO₂-P25 for a time between 2 and 12 h. The characterization of fabrics was carried out by SEM-EDS and FTIR-ATR and the quantification of the activity was performed as in the first phase. It was determined that the use of SiO₂ contributes to stability of the material but decreases its photoactivity.

In the third phase, fabric modification was carried out by immersion in suspensions of TiO₂ under simulated solar irradiation, in order to give rise to a simultaneous two-step process: i) the formation of polar groups on the fabric through photocatalytic oxidation of hydroxymethyl groups of the cellulose and ii) TiO₂ adhesion caused by their interaction with polar groups formed during the oxidation process. The modified fabrics were characterized by SEM, FTIR and XPS and evaluated by the inactivation of *E. coli*. It was shown that the textiles modified TiO₂ under irradiation are active and stable for at least 3 cycles of use in photodisinfection. The stability of these fabrics is related to the formation of Ti-carboxylate complexes.

*M.Sc. Chemical Engineering Research Work

**Physical Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Magister. Advisor: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D

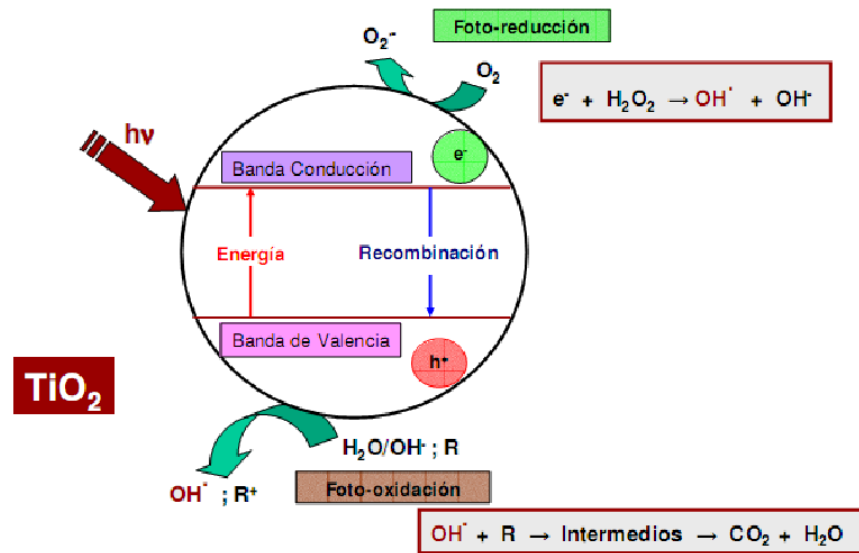
INTRODUCCIÓN

En la última década, diversas investigaciones se han realizado con el propósito de modificar textiles de algodón, poliéster, lana y seda con agentes antimicrobianos orgánicos como el quitosán y sus subproductos [1], el triclosán [2] y el polihexametileno biguanida [3], entre otros, para obtener textiles antimicrobianos [4-8]. Sin embargo, el uso de este tipo de agentes se ha limitado debido a que presentan problemas de toxicidad e inestabilidad química [9]. En consecuencia, el uso de partículas inorgánicas antimicrobianas como el dióxido de titanio (TiO_2) aparece como una alternativa para la modificación de textiles, ya que este óxido es estable química y térmicamente, tiene bajo costo, es amigable con el medio ambiente y presenta altos rendimientos en procesos de fotodesinfección [10,11].

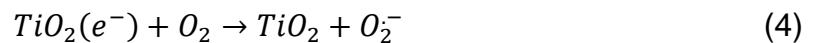
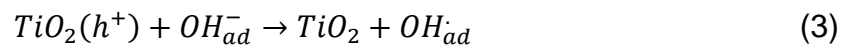
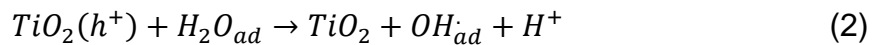
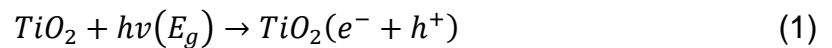
La actividad antimicrobiana del TiO_2 está asociada a un proceso fotocatalítico que se lleva a cabo en su superficie en presencia de luz, agua, y oxígeno, como se muestra en la Figura 1 [11,12]. En este proceso, un electrón (e^-) pasa de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del TiO_2 dejando una vacante de carga positiva conocida como hueco (h^+_{bv}) (Ec. 1). Estas cargas (par electrón-hueco) fotogeneradas pueden cambiar de lugar a través de la superficie del semiconductor, lo que origina reacciones de óxido-reducción; los huecos fotogenerados dan lugar a reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones dan lugar a reacciones de foto-reducción. Los huecos reaccionan con el agua (Ec. 2) o con iones hidroxilo OH^- (Ec. 3) adsorbidos, produciendo el radical hidroxilo (OH^\bullet) altamente oxidante [10-16]. Los electrones (e^-) reaccionan con oxígeno molecular adsorbido para generar el radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) que también puede actuar en procesos de oxidación (Ec. 4). Los pares fotogenerados (e^-_{bc}) y (h^+_{bv}) que no alcanzan a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie,

se recombinan impidiendo que puedan involucrarse en las reacciones redox [13,14]

Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico que ocurre en la superficie del TiO₂ al irradiarse con luz UV en presencia de agua y oxígeno. R: compuesto orgánico.



Los productos de las reacciones redox (radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno, superóxido, etc.) llamados especies reactivas del oxígeno (ROS), son altamente oxidantes y tienen la capacidad de mineralizar compuestos orgánicos e inactivar microorganismos mediante procesos como peroxidación lipídica, inactivación enzimática y formación de aductos de ADN [15,16].



En la última década, diferentes estudios sobre el uso del TiO_2 para la modificación de textiles han sido realizados con el fin de obtener materiales de autolimpieza y protección UV, pero solo a partir de 2010 se vio con interés este tipo de modificaciones para aplicaciones antimicrobianas o fotobactericidas. Uno de los aspectos más importantes del proceso de modificación con TiO_2 , es la adhesión del semiconductor en la superficie del textil, puesto que es fundamental para la obtención de un sistema compuesto estable y durable por varios ciclos de uso. Este ha sido tema de investigación de varios autores [17-28]. Por ejemplo, Venkata Subba Rao *et al.* [29] realizaron la inmovilización de TiO_2 PC-500 en fibras orgánicas principalmente de celulosa por impregnación del soporte con una suspensión del fotocatalizador, y obtuvieron materiales textiles que en el primer uso presentaban alta actividad fotocatalítica en la degradación de colorante naranja ácido 7, pero después de este uso disminuían considerablemente su actividad. Estos autores reportaron que la disminución en la actividad se debe principalmente a dos razones: la eliminación o desprendimiento de las partículas de TiO_2 del soporte y el ensuciamiento del fotocatalizador con los productos de degradación.

En respuesta a la necesidad de evitar el desprendimiento del TiO_2 para obtener materiales estables, el uso de agentes ligantes a base de sílice ha tomado fuerza durante los últimos años debido a que mejora considerablemente la adhesión del TiO_2 . En este caso, el ligante cumple dos funciones: atrapar las partículas de TiO_2 de tal manera que queden embebidas en su estructura, y adherirse al textil. Mejía *et al.* [30] determinaron la influencia de usar matrices de sílice procedentes del tetraetilortosilicato (TEOS) y silicona como ligante entre fibras de poliéster y TiO_2 P25, sobre la actividad fotocatalítica del material frente a la degradación de metanol gaseoso. Estos autores encontraron que los recubrimientos obtenidos a partir del TEOS presentaron mayor actividad fotocatalítica que los obtenidos a partir de la silicona. Además, encontraron una fuerte dependencia entre el tiempo de inmersión del textil y su actividad fotocatalítica. Según estos autores, los

recubrimientos a partir del TEOS y TiO_2 mantuvieron una actividad similar durante 6 ciclos sucesivos de degradación de metanol. Baojiang Liu *et al.* [31] realizaron un proceso de dos pasos para sintetizar y depositar $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sobre las fibras de algodón. En el primer paso, las partículas de SiO_2 en la superficie de la fibra de algodón fueron obtenidas por hidrólisis del TEOS, con el fin de proteger las fibras de las especies generadas en la fotocatalisis del TiO_2 . En el segundo paso, realizaron el crecimiento de nanopartículas de TiO_2 en la superficie de la fibra de algodón modificado a través de un método sol-gel a 100°C . Estos autores reportaron que mediante este proceso de dos pasos obtuvieron películas densas, compactas y fotoactivas aunque con algunos agregados de forma irregular, pero no reportaron información sobre la actividad fotocatalítica del material. Lijun Zhou *et al.* [32] depositaron películas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en un sustrato de tereftalato de polietileno (PET), con diferentes contenidos de SiO_2 usando aminopropiltriétoxosilano y ácido peroxititanio como precursores de SiO_2 y TiO_2 , respectivamente. Estos autores observaron que cuando la relación Si/Ti era igual a 1, la película de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mostraba la más alta actividad fotocatalítica debido a que por un lado mejoraba la capacidad de adsorción de la superficie y por otro aumentaba los grupos hidroxilos presentes en la superficie del material compuesto. Además, reportaron que cuando la relación Si/Ti es mayor que 1, hay una disminución de la actividad fotocatalítica debido a la reducción de la acidez de la superficie. La contribución principal de estos autores radica en que demostraron que la sílice juega un rol importante en la actividad fotocatalítica del material y no solo en la adhesión de las partículas de TiO_2 en el textil, como se conocía en general. Otros autores han mencionado que la actividad fotocatalítica de una capa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ puede variar con la transmitancia óptica del SiO_2 [33,34], y ésta según Ömer Kesmez *et al.* [35], es una función del tamaño de partícula.

De acuerdo con estos autores, la sílice constituye una alternativa viable para inmovilizar el TiO_2 sobre fibras textiles principalmente porque es estable química y térmicamente, no influye considerablemente en la actividad fotocatalítica del TiO_2

y puede ser sintetizada a través de un proceso sencillo. Otra de las ventajas de este ligante es que se puede usar con fotocatalizadores de tipo comercial de bajo costo y alta eficiencia fotocatalítica, tal como lo demostraron Mejía *et al.* [30]. No obstante, una de las cuestiones que aún quedan sin resolver respecto al uso de este tipo de ligantes, es su influencia en el desempeño fotobactericida del textil modificado, en especial, durante varios reusos.

Otra alternativa para el mejoramiento en la adhesión de las partículas de TiO_2 , que ha tomado fuerza durante los últimos años, tiene que ver con el uso de nuevas metodologías para introducir o formar grupos funcionales polares en la superficie del textil que puedan atraer fuertemente o enlazar las partículas de TiO_2 . Entre estos métodos se destacan la activación con plasma y el ataque con UV en vacío [36-40]. Estos métodos consisten en tratar el textil con agentes fisicoquímicos como la luz ultravioleta (UV) en vacío o con radiofrecuencia (RF)-Plasma para oxidar la superficie del textil y formar grupos como carboxílicos, aldehídos y cetonas capaces de enlazar covalentemente o atraer fuertemente las partículas del fotocatalizador. Varios autores como Torres *et al.* [41] y Bozzi *et al.* [42], reportaron que los pretratamientos de UV-vacío y RF-plasma realizados sobre un textil de algodón generaban una variedad de grupos funcionales como carbonilos, carboxilos e hidroxilos, gracias a la reacción entre diferentes especies activas del oxígeno ($^1\text{O}_2$, O , O^- , O^+) promovidas durante el pretratamiento y las cadenas de celulosa del algodón. S. Beil *et al.* [43] trataron con UV la superficie de un tipo de poliéster y determinaron que este método incrementa la cantidad de grupos carboxílicos e hidroxilos en el material, y que estos nuevos grupos mejoran la adhesión de metales. Charpentier *et al.* [44] realizaron pretratamientos de plasma y UV sobre una fibra de poliéster, y reportaron que estos pretratamientos son eficientes en la formación de grupos C-OH, los cuales favorecen la adhesión de otros compuestos debido a que aumentan la polaridad de la fibra.

Otros métodos similares de funcionalización basados en tratamientos electrolíticos para promover enlaces químicos entre el textil y el fotocatalizador, han sido estudiados [45]. Sule *et al.* [46] trataron la superficie de algodón con polielectrolitos para crear cargas positivas en la estructura de la celulosa y anclar las partículas de TiO₂-anatasa cargadas negativamente. Estos autores encontraron que los textiles modificados presentan capas del fotocatalizador fuertemente adheridas y uniformemente distribuidas, y son altamente activos en la degradación de manchas de vino después de ser sometidos a varios ciclos de lavado.

El uso de agentes de entrecruzamiento también ha sido estudiado como alternativa para la obtención de textiles modificados con TiO₂ estables. Estos agentes están compuestos por una molécula que contiene como mínimo dos ácidos carboxílicos y su funcionalidad se basa en enlazarse con el textil por un grupo carboxílico, y con el otro, enlazar el TiO₂; lo cual mejora considerablemente su adhesión y la estabilidad del textil modificado. Montazer *et al.* [47] inmovilizaron partículas de TiO₂ sobre lana usando dos tipos de ácidos carboxílicos (ácido cítrico y ácido 1,2,3-propanotricarboxílico) como agentes de reticulación. Estos autores estudiaron a fondo las alteraciones químicas de la lana, que por lo general se producen durante un proceso de oxidación; también discutieron el efecto de este proceso sobre la adhesión de TiO₂ en el textil. De manera similar, Meilert *et al.* [48] realizaron el pretratamiento del algodón con ácido succínico y luego la adhesión de las partículas de TiO₂ usando suspensiones del fotocatalizador. En estos trabajos, el textil también fue sometido a procedimientos complementarios de gran importancia como el tratamiento térmico o curado para estabilizar el TiO₂. Durante el curado, los grupos -OH de la superficie del catalizador y el grupo -OH del ácido carboxílico reaccionan y pierden una molécula de agua, creando enlaces entre el TiO₂ y el textil [48].

Como se mencionó anteriormente, la oxidación de las fibras textiles para formar grupos polares es un método efectivo para la estabilización de TiO₂. Según Meilert

et al. [48], la oxidación ocurre preferentemente en los grupos hidroxilo (-OH) libres del textil. Una ruta sencilla y de bajo costo para realizar dicha oxidación puede ser la fotocatalisis del TiO₂. Como se mencionó anteriormente, en este proceso se forman radicales altamente oxidantes, que en contacto con la estructura de la celulosa o el poliéster, podrían transformar sus grupos hidroxilos y ésteres en grupos carboxílicos. Al promover la formación de estos grupos polares debería mejorar la adhesión del TiO₂. Varios autores han reportado evidencia de éste tipo de oxidación [49-52], por ejemplo, Araña *et al.* [53] realizaron la oxidación fotocatalítica de alcoholes alifáticos como el etanol usando suspensiones de TiO₂ P25 irradiadas con luz UV y obtuvieron ácidos carboxílicos como producto de reacción. Un factor que juega a favor de esta metodología es que el TiO₂ puede interaccionar con los grupos carboxílicos inmediatamente después de su formación, debido a que está presente durante el proceso de oxidación del textil.

En el presente trabajo se desea explorar diferentes metodologías que conduzcan a la obtención de textiles modificados con TiO₂ capaces de inactivar la bacteria *E. coli* bajo condiciones de irradiación solar simulada, y permanecer estables a varios ciclos de uso y lavado; se divide en tres etapas: la primera corresponde a un estudio preliminar del desempeño fotobactericida y la estabilidad de textiles modificados por *dip-coating* con suspensiones de TiO₂. La segunda etapa, en la cual se usa un ligante de SiO₂ para adherir el TiO₂ en el textil y mejorar la estabilidad del material, corresponde a la modificación mediante *dip-coating* en un sol-gel TiO₂-SiO₂ preparado de acuerdo al protocolo descrito por Mejía *et al.* [30], que ha dado buenos resultados de actividad fotocatalítica y estabilidad en la degradación de metanol gaseoso. En la tercera etapa, se propone la modificación del textil de algodón-poliéster por inmersión en suspensiones de TiO₂ bajo irradiación solar simulada, con el fin de dar lugar a un proceso de dos etapas simultáneas: i) oxidación fotocatalítica del textil mediante el ataque de su estructura con radicales hidroxilo para promover la formación de grupos polares y ii) adhesión del TiO₂ en el textil por interacción con los grupos polares formados.

Esta última etapa puede considerarse como un importante aporte al conocimiento y en especial, al desarrollo de técnicas simples y de bajo costo que permitan la obtención de textiles con propiedades autodesinfectantes, estables a varios ciclos de uso.

CITAS

[1] S.H. Lim, S.M. Hudson. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. En: J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 2003, vol. 43, no. 2, p. 223–269.

[2] R.D. Jones, H.B. Jampani, J.L. Newman, A.S. Lee. Triclosan: a review of effectiveness and safety in health care settings. En: American Journal of Infection Control 2000, vol. 28, p. 184–196.

[3] E. Chadeau, C. Brunon, P. Degraeve, D. Leonard, C. Grossiord, F. Bessueille, A. Cot-taz, F. Renaud, I. Ferreira, C. Darroux, F. Simon, F. Rimbault, N. Oulahal. Evaluation of antimicrobial activity of a polyhexamethylene biguanide-coated textile by monitoring both bacterial growth (ISO 20743/2005 standard) and viability (live/dead baclight kit). En: J. Food Saf. 2012, vol. 32, p. 141–151.

[4] Xuehong Ren. Antimicrobial coating of an N-halamine biocidal monomer on cotton fibers via admicellar polymerization. En: Colloids Surf. A. 2008, vol. 317, no. 1–3, p. 711-716.

[5] H. Studer. Antimicrobial protection for polyolefin fibers. En: Chem. Fibers Int. 1997, vol. 47, no. 5, p. 373-374.

[6] R. Dastjerdi. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. En: Colloids Surf., B. 2010, vol. 79, p. 5-18.

- [7] Y. Gao, R. Cranston. Recent advanced in antimicrobial treatments of textiles En: Textile Research Journal. 2008, vol. 78, no. 1, p. 60-72.
- [8] T. Vigo. Antibacterial fiber treatment and disinfection. En: Textile Research Journal. 1981, vol. 51, p. 454-465.
- [9] H. Mucha, D. Hofer, S. ABflag, M. Swere. Antimicrobial finishes and modification. En: Melliand Textile Berichte. 2002, vol. 83, no. 4, p. 53-56.
- [10] W. Daoud, J. Xin, Yi-He. Zhang. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. En: Surf. Sci. 2005, vol. 599, p. 69-75.
- [11] D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis: Boca Raton, FL. 1994. 261 p.
- [12] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. En: Surf. Sci. Rep. 2003, vol. 48, p. 53-229.
- [13] D. Chen, F. Li, A.K. Ray. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. En: Catal. Today. 2001, vol. 66, p. 475–485.
- [14] J. C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rice, R. M. Clark. Inactivation of Escherichia coli by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. En: Appl. Environ. Microb. 1993, vol. 59, p. 1668-1670.
- [15] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. En: Chem. Rev. 1995, vol. 95, p. 69-96.

- [16] Pilar Fernández Ibáñez. Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 : aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de agua. Universidad de Granada, Tesis doctoral, 2003.
- [17] A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. En: Dyes Pigments. 2007, vol. 74, p. 439–445.
- [18] Majid Montazer, Esfandiar Pakdel. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. En: J. Photochem. Photobiol., B. 2011, vol. 12, p. 293–303.
- [19] X. Zhang, L. Lei. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO_2/AC photocatalysts. En: J. Hazard. Mater. 2008, vol. 153, p. 827–833.
- [20] H.D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M.I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernandez. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO_2 . En: J. Photochem. Photobiol., A. 2006, vol. 181, p. 188–194.
- [21] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. En: Appl. Catal., B. 2007, vol. 70. p. 461–469.
- [22] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Lainé. Evaluating the activities of immobilized TiO_2 powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. En: Appl. Catal., B. 2004, vol. 47, p. 73–84.

- [23] C.W.H. Dunnill, Z.A. Aiken, J. Pratten, M. Wilson, D.J. Morgan, I.P. Parkin. Enhanced photocatalytic activity under visible light in N-doped TiO₂ thin films produced by APCVD preparations using t-butylamine as a nitrogen source and their potential for antibacterial films. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2009, vol. 207, p. 244–253.
- [24] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E.K. Lhadi. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. En: Appl. Catal., B. 2005, vol. 57, p. 55–62.
- [25] Leng Wenhua, Liu Hong, Cheng Sao'an, Zhang Jianqing, Cao Chunan. Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2000, vol. 131, p. 125–132.
- [26] K. Tennakone, C.T.K. Tilakaratne, I.R.M. Kottegoda. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. En: J. Photochem. Photobiol., A. 1995, vol. 87, p. 177–179.
- [27] M.E. Fabiyi, R.L. Skelton. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2000, vol. 132, p. 121–128.
- [28] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, S-I. In. Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures. En: Appl. Catal., A. 2009, vol. 365, p. 214-221.
- [29] K. Venkata Subba Rao, Machiraju Subrahmanyam, Pierre Boule. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. En: Appl. Catal., B. 2004, vol. 49, p. 239–249.

- [30] M. I. Mejía, J. M. Marín, G. Restrepo, L. A. Rios, C. Pulgarín, J. Kiwi. Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. En: Appl. Catal., B. 2010, vol. 94, p. 166-172.
- [31] Baojiang Liu, Zhenhua Wang, Jinxin He. SiO₂/TiO₂ multilayer films grown on cotton fibers surface at low temperature by a novel two-step process. En: Materials Letters. 2012, vol. 67, p. 8–10.
- [32] Lijun Zhou, Shanshan Yan, Baozhu Tian, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo. Preparation of TiO₂-SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate. En: Mater. Lett. 2006, vol. 60, p. 396–399.
- [33] A. Vincent, S. Babu, E. Brinley, A. Karakoti, S. Deshpande, S. Seal. Role of Catalyst on Refractive Index Tunability of Porous Silica Antireflective Coatings by Sol-Gel Technique. En: J. Phys. Chem. C. 2007, vol. 111, p. 8291–8298.
- [34] M.A. Fardad. Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films. En: J. Mater. Sci. 2000, vol. 35, p. 1835–1841.
- [35] Ömer Kesmez, Esin Burunkaya, Nadir Kiraz, H. Erdem Çamurlu, Meltem Asiltürk, Ertuğrul Arpaç. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings. En: J. Non-Cryst. Solids. 2011, vol. 357, p. 3130–3135.
- [36] W.A. Daoud, S.K. Leung, W.S. Tung, J.H. Xin, K. Cheuk, K. Qi. Self-Cleaning Keratins. En: Chem. Mater. 2008, vol. 20, p. 1242-1244.
- [37] K. Qi, Walid A. Daoud, John H. Xin, C. L. Mak, Waisze Tanga, W. P. Cheung. Self-cleaning cotton. En: J. Mater. Chem. 2006, vol. 16, p. 4567-4574.

- [38] W.S. Tung, W.A. Daoud. Photocatalytic self-cleaning keratins: A feasibility study. En: Acta Biomater. 2009, vol. 5, p. 50-56.
- [39] K. Qi, J. Xin, W. Daoud, C. Leung. Functionalizing Polyester Fiber with a self-cleaning Property using anatase TiO₂ and Low-Temperature Plasma Treatment. En: International Journal of Applied Ceramic Technology. 2007, vol. 4, no. 6, p. 554-563.
- [40] M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, C. Pulgarín, E. Mielczarski, J. Mielczarski, Y. Arroyo, J.-C. Lavanchy. Self-cleaning modified TiO₂-cotton pretreated by UVC-light (185 nm) and RF-plasma in vacuum and also under atmospheric pressure. En: Appl. Catal., B. 2009, vol. 91, p. 481–488.
- [41] A. Torres, C. Ruales, C. Pulgarin, A. Aimable, P. Bowen, V. Sarria and J. Kiwi. Innovative High-Surface-Area CuO Pretreated Cotton Effective in Bacterial Inactivation under Visible Light. En: Mater. Interfaces. 2010, vol. 2, p. 2547-2552.
- [42] A. Bozzi, T. Yuranova, I. Guasaquillo, D. Laub, L. Kiwi. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2005, vol. 174, p. 156-164.
- [43] S. Beil, H. Horn, A. Windisch, C. Hilgers, K. Pochner. Photochemical functionalization of polymer surfaces for subsequent metallization. En: Surf. Coat. Technol. 1999, vol. 116, no.119, p. 1195–1203.
- [44] Paul A. Charpentier, Anne Maguire, Wan-kei Wan. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. En: Appl. Surf. Sci. 2006, vol. 252, p. 6360–6367.

- [45] Merima Hasani, Emily D. Cranston, Gunnar Westman, Derek G. Gray. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. En: Soft Matter. 2008, vol. 4, p. 2238–2244.
- [46] S. Sule, S. Ugur, M. Sariisik, A. Hakan Aktas. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics. En: Nanotechnology. 2010, vol. 21, p. 8.
- [47] M. Montazer, E. Pakdel. Reducing Photoyellowing of Wool Using Nano TiO₂. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2010, vol. 86, p. 255-260.
- [48] K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. En: J. Molecular Catal. A. 2005, vol. 237, p. 101-108.
- [49] S.R. Collinson, W. Thielemans. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. En: Coord. Chem. Rev. 2010, vol. 254, p. 1854–1870.
- [50] Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. En: J. Hazard. Mater. 2012, vol. 243, p. 130–138.
- [51] Amit Bhattacharya, James W. Rawlins, Paramita Ray. Polymer grafting and crosslinking. Wiley, New Jersey. 2009.
- [52] Satoshi Kaneco, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism. En: Chem. Eng. J. 2006, vol. 125, p. 59–66.

[53] J. Araña, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J.Pérez Peña. Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols. En: Appl. Surf. Sci. 2006, vol. 252, p. 8193–8202.

1. DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES MODIFICADOS CON TiO₂

En los últimos años diversos autores han reportado que la modificación de textiles de algodón-poliéster por inmersión en una suspensión de TiO₂ conlleva a la obtención de materiales fotocatalíticamente activos [1,2], con la potencialidad para realizar procesos de fotodesinfección [3]. La capacidad bactericida de estos materiales está ligada fundamentalmente a dos parámetros: la cantidad de TiO₂ adherido al textil, y la cantidad de luz con que se irradie el TiO₂, ya que están relacionados directamente con la formación de las especies oxidantes que actúan en el proceso de destrucción del microorganismo [3-6]. Se ha demostrado que la cantidad de TiO₂ depositado en el textil durante el proceso *dip-coating*, depende de algunas variables como la concentración de la suspensión, el tiempo de inmersión, el número de ciclos de inmersión y la velocidad de inmersión del textil y de agitación de la suspensión [7,8].

Otra característica indispensable en este tipo de materiales modificados con TiO₂ es la estabilidad. Esta puede considerarse como la capacidad del textil para mantener su actividad fotocatalítica a través de los usos y lavados. Varios autores han demostrado que los textiles modificados con TiO₂ por *dip-coating* pierden actividad al ser reusados en procesos fotocatalíticos como en la mineralización de compuestos orgánicos, y que esto obedece principalmente al desprendimiento del TiO₂ [8-10]. No obstante, a la fecha no hay estudios que traten sobre la estabilidad de este tipo de materiales frente a procesos de fotodesinfección.

Lo anterior refleja la necesidad de establecer criterios sobre el desempeño de estos materiales fotocatalíticos en procesos de desinfección consecutivos o reusos, que sirvan como punto de partida para el desarrollo de textiles fotobactericidas estables. Por este motivo, este capítulo está dedicado al estudio

preliminar de la capacidad fotobactericida de un textil de algodón-poliéster modificado con diferentes cantidades de TiO₂-P25 mediante un proceso *dip-coating*, frente a varios ciclos de uso y lavado. La modificación de la cantidad de TiO₂ depositado en el textil está dada por la variación en el tiempo de inmersión del textil en una suspensión de TiO₂ y su concentración. Así mismo, la cuantificación de la actividad fotodesinfectante del material está dada por el seguimiento de la inactivación de la bacteria *E. coli* ATTCC 11229, que es comúnmente usada como modelo de contaminación, por su fácil manejo, crecimiento, aislamiento y cuantificación.

1.1. 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 TiO₂.

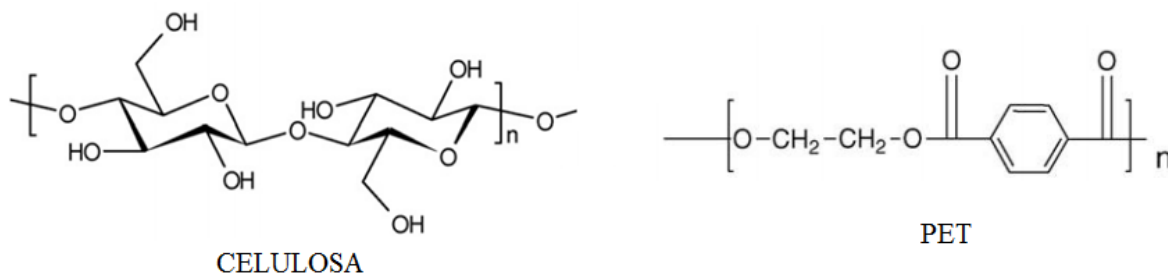
1.1.1. Materiales

Se usó un sustrato textil de poliéster comercial (PE), proveído por una distribuidora local de Fabricato S.A. Este textil es un tipo de tejido tafetán y está compuesto por una mezcla de poliéster y algodón en una proporción de 65:35. El poliéster y el algodón están formados principalmente por cadenas poliméricas de politereftalato de etileno (PET) y por cadenas reticuladas de celulosa, respectivamente, y sus estructuras se muestran en la Figura 2. Adicionalmente, el PE contiene impurezas orgánicas procedentes del proceso de acabado del tejido, que tiene como funciones principales proporcionarle lubricidad a la superficie y dar cohesión al hilado [11-13].

En el proceso de modificación del PE se usaron recortes cuadrados con un área de 3x3 cm² (muestras de PE), las cuales se lavaron previamente, primero con una

solución de NaOH (99%, Merck) para retirar impurezas y después con agua destilada para retirar el NaOH.

Figura 2. Estructuras de la celulosa y del PET.



El fotocatalizador usado en la modificación del PE 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 70-80:30-20, presenta una densidad de 3,5 g/cm³, área de superficie de 50±15 cm²/g y tamaño promedio de partícula entre 20 y 40 nm [14].

1.1.2. Modificación de textiles mediante la adhesión superficial de partículas de TiO₂

Las muestras de PE fueron sumergidas individualmente y de forma vertical en suspensiones de TiO₂ en agua destilada 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) y se secaron en un horno (*Precision, Thermo Scientific*) a 60°C durante 1 h. Después del secado 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 usaron concentraciones

de la suspensión de TiO₂ de 1 y 5% en peso y tiempos de inmersión de las muestras de PE de 5, 30 y 180 min. El peso de las muestras de PE sin modificar y modificado se determinó 3 veces con una balanza digital (Pioneer, OHAUS CORP, legibilidad de 0,0001 g). Las muestras obtenidas por este método de modificación se identificaron con el nombre TiO₂(x)/PE(y), donde x corresponde al % en peso de TiO₂ en la suspensión y y corresponde al tiempo de inmersión del textil.

1.1.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los textiles modificados

1.1.3.1. Aspectos microbiológicos. A continuación se describe la metodología usada para almacenar, preservar, cultivar y aislar la cepa bacteriana *E. coli* ATCC 11229 utilizada en la cuantificación de la actividad autodesinfectante de las muestras de PE modificadas. Este microorganismo fue proveído por Microbiologics® Inc. en forma de *pellets* liofilizados.

Almacenamiento y preservación del microorganismo. Un *pellet* liofilizado de *E. coli* fue repicado en Agar nutritivo e incubado durante 24 h a 35°C, con el fin de aislar colonias del microorganismo. Después del aislamiento, cada colonia se retiró del agar y se depositó en un frasco de criopreservación (CRYOBANK™) con 25 perlas de cerámica suspendidas en una mezcla de fosfatos, sacarosa, glicerol, y peptona. Luego, el frasco se agitó vigorosamente para adherir la biomasa a las perlas y se retiró la solución especial. Finalmente, el frasco de criopreservación contaminado se almacenó en un congelador a -70°C.

Cultivo y crecimiento del microorganismo. Una perla contaminada con *E. Coli*, proveniente de un *cryobank*, fue inoculada en 5 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 25 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.

Durante el cultivo del microorganismo se tomaron muestras cada 30 min, las cuales se diluyeron en solución salina estéril (0,85g NaCl diluidos en 100 mL de agua destilada) y se sembraron en agar recuento, con el fin de verificar que alcanzara la fase estacionaria de crecimiento (Anexo 1).

Preparación de la suspensión bacteriana utilizada en las pruebas de fotodesinfección. Posterior al crecimiento del microorganismo descrito anteriormente, 1 mL del caldo de cultivo resultante fue centrifugado a 3000 rpm durante 15 min, el *pellet* de biomasa obtenido se suspendió en una solución salina estéril (0,85g NaCl diluidos en 100 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 1 mL de agua destilada estéril alcanzando en éste una concentración aproximada de 10^7 unidades formadoras de colonias (UFC)/mL.

Pruebas de autodesinfección de los textiles modificados con TiO₂. Varias réplicas de cada muestra de PE modificado se depositaron individualmente en cajas petri de 5 cm y se esterilizaron en autoclave a 1,5 atm y 120°C durante 15 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, $\lambda = 300 - 800$ 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. Periódicamente se retiró de la cámara una réplica para determinar la cantidad de microorganismos sobrevivientes (C) como una función del tiempo de irradiación. Para esto, cada réplica se sumergió en un microtubo con solución salina estéril (0,85g NaCl

diluidos en 100 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 [15] y se incubaron durante 18 h. Después de este tiempo de incubación, se realizó el conteo de microorganismos sobrevivientes al proceso de autodesinfección de cada réplica. En todos los casos el error estándar fue $\ll 3\%$.

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 [16-17]. Algunas pruebas de autodesinfección fueron repetidas dos veces con el fin de confirmar su reproducibilidad.

1.1.3.2. Pruebas de Referencia. Para aislar el efecto fotobactericida del TiO_2 bajo irradiación del efecto bactericida del TiO_2 en oscuridad y del PE, se realizaron dos tipos de pruebas de referencia: evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas. Debido a su similitud, los resultados de los dos tipos de pruebas de referencia fueron reportados en una sola curva llamada Referencia.

1.1.3.3. 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 PE modificadas durante tres ciclos de uso consecutivos (reusos). Cada ciclo de uso corresponde a una prueba de autodesinfección. Previo a cada reuso, las muestras fueron lavadas con abundante agua para remover los restos de biomasa y secadas a 60°C .

Las muestras de PE modificadas se pesaron antes y después de cada ciclo de uso con una balanza digital (Pioneer, OHAUS CORP, legibilidad de 0,0001 g). Se

determinó el peso promedio de 3 réplicas de cada muestra y el error estándar en el peso fue inferior al 5%.

Durante cada ciclo de uso, las muestras de PE modificadas fueron sometidas a condiciones extremas de humedad (lavados y esterilización), abrasión (manipulación) temperatura (secados y esterilización), 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 muy favorables para la remoción del TiO_2 .

1.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

1.2.1. Desempeño fotobactericida de las muestras de PE modificadas con TiO_2

En la Figura 3 se presenta la cantidad de TiO_2 adherido en las muestras de PE en función del tiempo de inmersión y de la concentración de la suspensión. Se observa que el incremento tanto en el tiempo de inmersión como en la concentración de la suspensión, aumenta la cantidad de TiO_2 adherido, tal y como lo observaron Rodríguez *et al.* [18]. No obstante, la similitud en la cantidad de TiO_2 presente en las muestras de PE con 30 y 180 min de inmersión en la suspensión de TiO_2 al 5% (es decir, las muestras $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(30)$ y $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(180)$), indica que en los rangos de concentración de la suspensión y tiempo de inmersión usados, el límite máximo en la adhesión de TiO_2 en el PE está cercano a 50 mg $\text{TiO}_2/\text{g PE}$.

En la Figura 4 se presentan los resultados de la actividad fotobactericida de las muestras de PE modificadas en función del tiempo de inmersión y de la concentración de la suspensión. Se observa que el aumento en el tiempo de

inmersión del PE y/o en la concentración del TiO_2 en la suspensión, incrementa la actividad fotobactericida de las muestras. Adicionalmente, se observa que sólo las muestras con cantidades de TiO_2 cercanas a 50 mg TiO_2/g PE alcanzaron la inactivación total del microorganismo. En contraste, las muestras de PE con cantidades inferiores de TiO_2 , a pesar de que presentaron inactivación bacteriana, no alcanzaron la desinfección completa. Debido a que las pruebas de Referencia no mostraron inactivación bacteriana, se puede inferir que la actividad fotobactericida observada (Figura 4) obedece únicamente a la fotocatalisis del TiO_2 , y que la cantidad de TiO_2 adherido en las muestras de PE modificadas, es mayor al requerido para superar el umbral de daños del microorganismo necesario para producir un descenso en su concentración (C), a causa del proceso fotocatalítico.

Figura 3. Cantidad de TiO_2 adherido en las muestras $\text{TiO}_2(x)/\text{PE}(y)$, donde x es el % en peso de TiO_2 en la suspensión y y es el tiempo de inmersión (min).

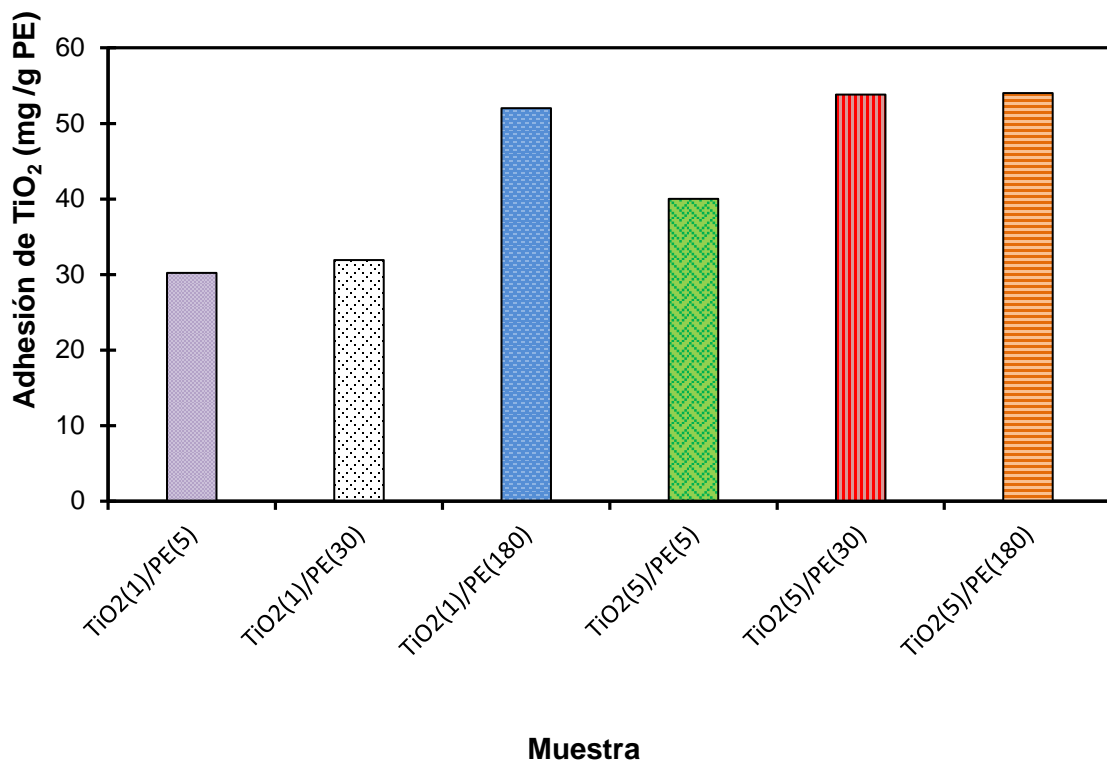
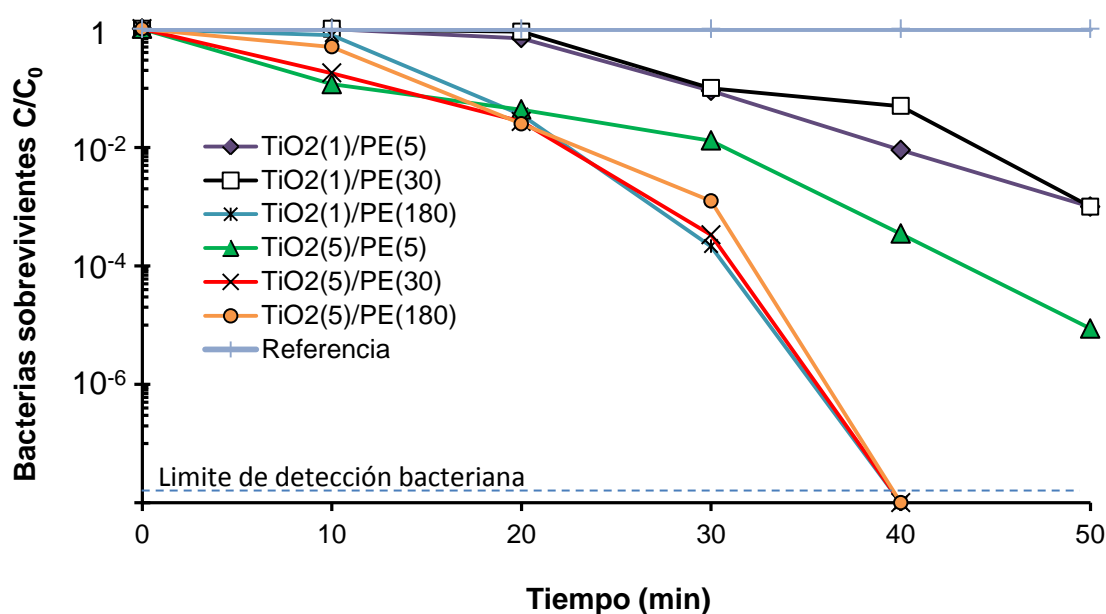


Figura 4. Actividad fotobactericida de las muestras $\text{TiO}_2(x)/\text{PE}(y)$, donde x es el % en peso de TiO_2 en la suspensión y y es el tiempo de inmersión del textil (min). La prueba de Referencia corresponde a la evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y de la evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas.



Al comparar los resultados de la adhesión de TiO_2 en las muestras de PE modificadas (Figura 3) con los resultados de su actividad fotobactericida (Figura 4), se observa que incrementos menores a 10 mg TiO_2/g PE produjeron una importante disminución en la concentración bacteriana, y que en los casos en que las muestras presentaron una cantidad similar de TiO_2 , también presentaron una actividad similar. Estas observaciones indican que la actividad fotocatalítica del textil modificado está ligada principalmente al aumento en la cantidad de TiO_2 adherido. Estas observaciones también fueron realizadas por Rodríguez *et al.* [18].

La actividad fotobactericida de las muestras modificadas con TiO_2 , observada en la Figura 4, tuvo lugar gracias al proceso fotocatalítico ocurrido en la superficie del TiO_2 adherido al PE. Como se mencionó anteriormente, en este proceso se liberan

especies oxidantes altamente perjudiciales para el microorganismo, como consecuencia de reacciones de óxido-reducción del agua y el oxígeno adsorbidos, respectivamente [19-21]. Naturalmente, si la inactivación bacteriana ocurrió sólo a causa de la irradiación del TiO_2 , como lo demostró la inactividad de las muestras en las pruebas de referencia (Figura 4), evidentemente se dieron reacciones de oxidación con la membrana del microorganismo que condujeron a su inactivación. Tales reacciones, como lo describe Pulgarin *et al.* [22], ocurren por el ataque colectivo de diferentes especies generadas en el TiO_2 : OH^\bullet y HO_2 . Así durante las pruebas de fotodesinfección los textiles con mayor cantidad de TiO_2 generaron una mayor cantidad de especies oxidantes que aceleraron la muerte del microorganismo.

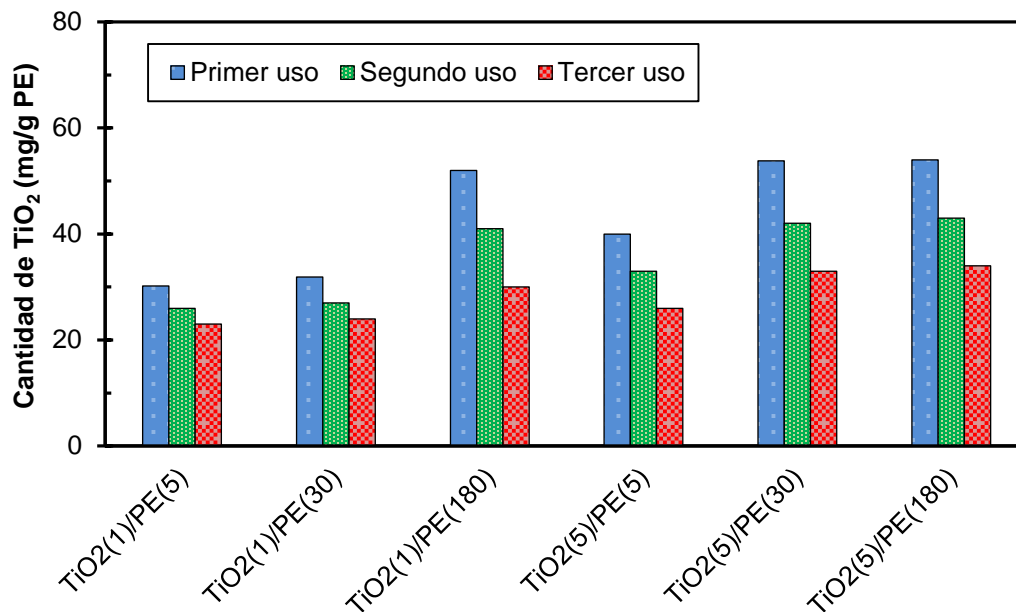
1.2.2. Estabilidad de las muestras de PE modificadas con TiO_2

En la Figura 5 se muestra la variación en la cantidad de TiO_2 adherido al PE, como consecuencia del reuso. Se observa que a medida que aumentan los usos disminuye la cantidad de TiO_2 adherido, es decir, los reusos provocan el desprendimiento del TiO_2 . Además, se observa que a mayor número de usos menor es la pérdida de TiO_2 . Esto indica que el desprendimiento es menor en las muestras con bajas cantidades de TiO_2 . Un comportamiento similar también fue observado por Venkata *et al.* [8] y Rodríguez *et al.* [18]. En este sentido, las condiciones de abrasión, radiación, humedad y ultrasonido a las que fueron sometidas las muestras de PE modificadas durante cada uso, disminuyeron las fuerzas intermoleculares que mantienen adherido el TiO_2 y causaron su desprendimiento del textil.

En la Figura 6 se muestran los resultados del primer, segundo y tercer uso, de todas las muestras obtenidas por inmersión del PE en suspensiones de TiO_2 . Se observa que en las pruebas de Referencia no hubo inactivación bacteriana,

indicando que la muerte del microorganismo fue causada únicamente por la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

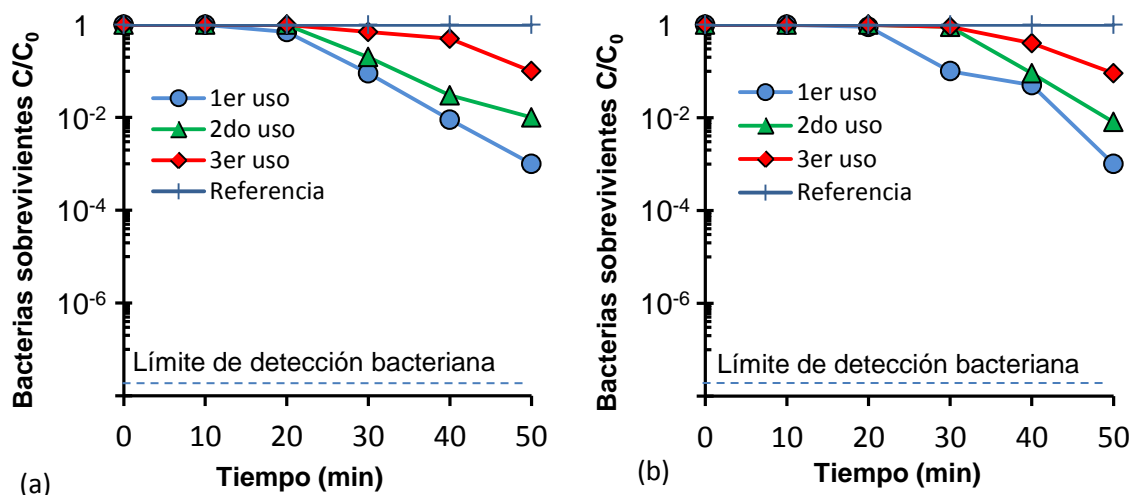
Figura 5. Disminución en la cantidad de TiO_2 adherido al PE a través de los usos.

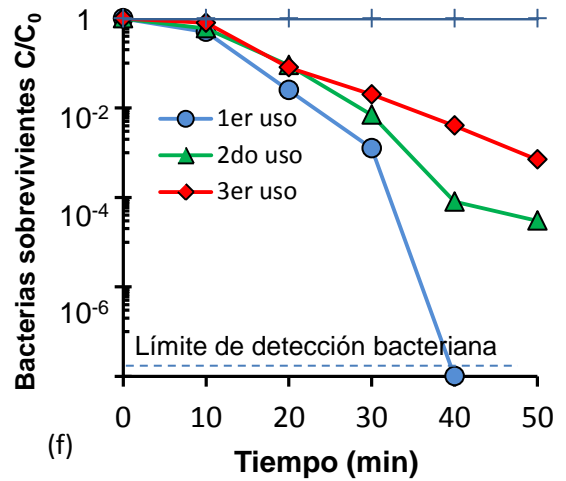
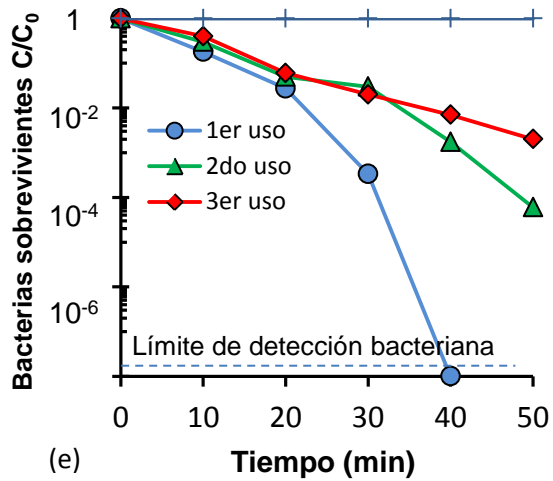
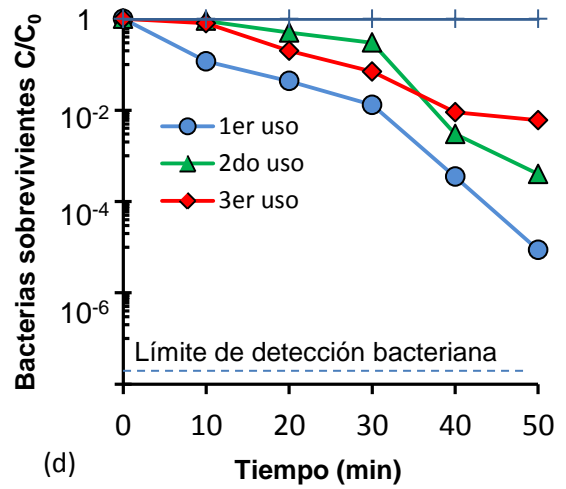
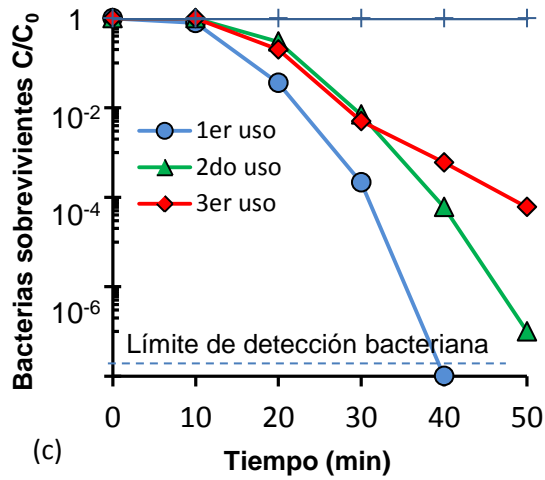


En los resultados de las pruebas de autodesinfección de las muestras de PE modificadas se observa que la actividad fotobactericida de las muestras disminuye con los usos. Sin embargo, a pesar de que la actividad disminuye, esta variación es distinta para cada muestra. Existe una relación entre la pérdida de peso de cada muestra de PE modificada (Figura 5), y su pérdida de actividad (Figura 6). Esta relación entre la pérdida de peso y de actividad también fue observada por Venkata *et al.* [8]. La pérdida de actividad observada a causa del reuso está asociada con el desprendimiento del TiO_2 . Cuando la cantidad de TiO_2 en la muestra desciende, también lo hace el número de especies oxidantes liberadas en el proceso fotocatalítico y en efecto, hay una disminución en la muerte del microorganismo. Como se mencionó anteriormente, el desprendimiento del TiO_2 , según Venkata *et al.* [8], puede estar asociado a un debilitamiento en las fuerzas

intermoleculares que mantienen adherido el TiO_2 en el textil. No obstante, cada muestra presentó una pérdida de actividad distinta, inclusive las que contienen una cantidad similar de TiO_2 . Este resultado indica que la pérdida de actividad no depende únicamente de la cantidad de TiO_2 , también pueden influir otras variables asociadas al proceso de modificación de la muestra como la concentración de la suspensión y el tiempo de inmersión, debido a que estas variables influyen en la distribución del TiO_2 en el textil [23,24]. Según Lim *et al.* [7], la distribución del TiO_2 está asociada con las fuerzas intermoleculares TiO_2 -textil que determinan su estabilidad. Por lo tanto, la variación en la pérdida de actividad observada de las muestras con cantidades similares de TiO_2 , indica que las variables del proceso no solo modifican la cantidad de TiO_2 adherido, sino también su distribución en el textil.

Figura 6. Actividad fotocatalítica durante tres usos de las muestras $\text{TiO}_2(x)/\text{PE}(y)$, donde x es el % en peso de TiO_2 en la suspensión y y es el tiempo de inmersión del textil: (a) $\text{TiO}_2(1)/\text{PE}(5)$, (b) $\text{TiO}_2(1)/\text{PE}(30)$, (c) $\text{TiO}_2(1)/\text{PE}(180)$, (d) $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(5)$, (e) $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(30)$ y (f) $\text{TiO}_2(5)/\text{PE}(180)$. La Referencia corresponde a los resultados de la evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y de la evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas.





1.3. CONCLUSIÓN DE CAPÍTULO

La adhesión de TiO_2 en textiles de algodón-poliéster por *dip-coating*, permite obtener materiales fotoactivos para realizar procesos de autodesinfección en presencia de luz solar simulada a 250 W/m^2 . Esta fotoactividad, depende principalmente de la cantidad de TiO_2 adherido al textil. La cantidad mínima de TiO_2 en el textil requerida para llevar a cabo el proceso de desinfección está entre 41 y $50 \text{ mg TiO}_2/\text{g PE}$. Sin embargo, todos los textiles modificados por *dip-coating*

con suspensiones de TiO_2 son inestables, al menos en los rangos de experimentación de este trabajo.

CITAS

[1] M.E. Fabiyi, R.L. Skelton. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2000, vol. 132, p. 121–128.

[2] K. Tennakone, C.T.K. Tilakaratne, I.R.M. Kottegoda. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. En: J. Photochem. Photobiol., A. 1995, vol. 87, p. 177–179.

[3] J. C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rice, R. M. Clark. Inactivation of Escherichia coli by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. En: Appl. Environ. Microb. 1993, vol. 59, p. 1668-1670.

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

[5] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. Maldonado, J. Blanco. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. En: Catal. Today. 2009, vol. 147, p. 1–59.

[6] X. Yang, Y. Wang. Photocatalytic effect on plasmid DNA damage under different UV irradiation time. En: Building Environment. 2008, vol. 43, p. 253–257.

[7] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, S-I. In. Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures. En: Appl. Catal., A. 2009, vol. 365, p. 214-221.

- [8] K. Venkata Subba Rao, Machiraju Subrahmanyam, Pierre Boule. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. En: Appl. Catal., B. 2004, vol. 49, p. 239–249.
- [9] Ang Ying Shan, Tinia Iday Mohd. Ghazi, Suraya Abdul Rashid. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. En: Appl. Catal. A. 2010, vol. 389, p. 1–8.
- [10] Majid Montazer, Esfandiar Pakdel. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. En: J. Photochem. Photobiol., B. 2011, vol. 12, p. 293–303.
- [11] Gremi de Tintorers i Bugaders. Procesos Textiles: Acabados Textiles (I) En: tinto-limp. 2010, vol. 483, p. 16-19.
- [12] Gremi de Tintorers i Bugaders. Procesos Textiles: Acabados Textiles (II). En: tinto-limp. 2012, vol. 484, p. 16-19.
- [13] Fundes. Guía de buenas prácticas para el sector textiles. Ministerio del Medio Ambiente, Colombia. En: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Textiles.pdf>
- [14] Pilar Fernández Ibáñez. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de agua. Universidad de Granada, Tesis doctoral, 2003.
- [15] G.H. Weenk. Microbiological assessment of culture media: comparison and statistical evaluation of methods. En: Int. J. Food Microbiol. 1992, vol. 17, p. 159-181.

- [16] Edwing Velasco, Silvia Gamboa, Luis Claro, Martha Hincapie, Sonia Giraldo. Desarrollo de textiles fotobactericidas mediante la fijación superficial de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. En: XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fe, Argentina 2012.
- [17] Victor Alvarez, Belkys Polo. Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TiO_2 . Universidad Industrial de Santander. Trabajo de grado de ingeniería química, 2012.
- [18] C. Rodriguez. A. Di Cara, F.N.R. Renaud, J. Freney, N. Horvais, R. Borel, E. Puzenat, C. Guillard. En: Antibacterial effects of photocatalytic textiles for footwear application. Catal. Today 2014, vol. 230, p. 41–46.
- [19] Min Cho, Hyenmi Chung, Wonyong Choi, Jeyong Yoon. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO_2 photocatalytic disinfection. En: Water Res. 2004, vol. 38, p. 1069–1077.
- [20] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryck. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis: Boca Raton, FL. 1994. 261 p.
- [21] C. Pulgarin, J. Kiwi, V. Nadtochenko. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. En: Surf. Sci. Rep. 2008, vol. 63, p. 515-582.
- [22] C. Pulgarin, J. Kiwi, V. Nadtochenko. Mechanism of photocatalytic bacterial inactivation on TiO_2 films involving cell-wall damage and lysis. En: Appl. Catal., B. 2012, vol. 128, p. 179–183.
- [23] M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarín, J. Kiwi. Preparation, testing and performance of a TiO_2 /polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. En: Appl. Catal., B. 2010, vol. 94, p. 166-172.

[24] M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, L.A. Rios. Obtención de sistemas fotoactivos TiO₂/nylon soportados por métodos físicos inmersión–difusión. *Scientia et Technica* Año XIII 2007, vol 36, p. 97-101.

2. DESEMPEÑO FOTOBACTERICIDA DE TEXTILES MODIFICADOS CON TiO₂-SiO₂: INFLUENCIA DEL SiO₂ COMO LIGANTE

Una solución al problema de inestabilidad de los textiles modificados con suspensiones de TiO₂, evidenciado en el capítulo anterior, puede ser el uso de un gel de sílice como ligante entre las partículas de TiO₂ y el textil. Se ha reportado que el SiO₂ no afecta las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ pero si mejora su adhesión [1-3]. Por ejemplo, Yuranova *et al.* [4] reportaron que los textiles recubiertos por inmersión en suspensiones de TiO₂-SiO₂ eran suficientemente activos en la degradación de manchas de vino y colorantes orgánicos. Estos autores también encontraron que existe una relación entre la composición de la mezcla TiO₂-SiO₂ y su desempeño fotobactericida.

Mejía *et al.* [5] propusieron una metodología para el desarrollo de recubrimientos a partir de SiO₂ sintetizado vía sol-gel y de TiO₂ P25. En esta metodología (sol-gel SiO₂-TiO₂) el TiO₂ se adiciona en el gel completamente formado, con el fin de que sea atrapado en los poros de la matriz de sílice. Luego, se realizan inmersiones del textil en el gel para obtener capas de TiO₂-SiO₂ adheridas a su superficie; de esta manera, la sílice por un lado atrapa internamente el TiO₂ y por otro se adhiere al textil de forma estable. Según estos autores, los textiles modificados vía sol-gel SiO₂-TiO₂ fueron activos en la degradación de metanol gaseoso.

Algunas ventajas del método sol-gel SiO₂-TiO₂ como la facilidad de recubrir el textil por *dip-coating* o el uso de un fotocatalizador comercial como el P25, lo convierten en un método idóneo para la adhesión del TiO₂ en textiles y puede dar solución a los problemas de estabilidad observados en pruebas preliminares con muestras de textil modificadas con TiO₂ (capítulo 1). Por esta razón, en este capítulo se presenta un estudio del desempeño fotobactericida de textiles de

poliéster-algodón modificados por inmersión en suspensiones de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ como estrategia para la obtención de materiales estables.

2.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1.1. Modificación de textiles mediante la adhesión superficial de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Se usó un textil de poliéster comercial (PE) cuya descripción se reportó en el capítulo anterior (sección 1.2.1.). La modificación del PE se realizó mediante su inmersión en suspensiones de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Los detalles de la preparación de la suspensión y de la modificación del textil se describen a continuación.

2.1.1.1. Preparación de la suspensión de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. La suspensión de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ fue preparada en dos pasos de acuerdo al procedimiento descrito por Mejía *et al.* [5]. Primero, se preparó un gel de SiO_2 por envejecimiento durante 24 h de una mezcla de los siguientes reactivos de grado analítico: isopropanol (isop-OH, 99%, Merck), ácido clorhídrico (HCl, 37%, Merck) y tetraetilortosilicato (TEOS, 99%, Merck), y agua destilada. En la preparación del gel de SiO_2 se usaron las siguientes relaciones molares: isop-OH/TEOS=4.86, HCl/TEOS=0.04 y agua destilada/TEOS=1.97. Segundo, en el gel ya formado se suspendió $\text{TiO}_2\text{-P25}$ bajo condiciones de agitación constante (100 rpm), se usó una relación másica $\text{TiO}_2/\text{Si} = 2,0$.

2.1.1.2. Modificación del PE con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Las muestras de PE fueron sumergidas individualmente y de forma vertical en suspensiones de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ por un tiempo entre 2 y 12 h. Las suspensiones se mantuvieron agitadas a 100 rpm para evitar la precipitación del TiO_2 . Después de la inmersión, las muestras se retiraron lentamente de la suspensión (1mm/s) y se secaron en una estufa a $30\pm 2^\circ\text{C}$ durante 15 min. Luego, el textil modificado se trató con ultrasonido (LC-

ULTRASONICS ELMA 30H) por 15 min a 60 Hz para desprender las partículas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ débilmente adheridas al textil.

2.1.2. Caracterización de los textiles modificados

2.1.2.1. Análisis SEM-EDS. 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 (90 Pa), resolución de 500 a 10000x y voltaje de 8 a 15 kV.

2.1.2.2. Análisis FTIR-ATR. El análisis de los enlaces presentes en la estructura del textil modificado se realizó por espectroscopía infrarrojo (ATR-FTIR). En esta técnica, las muestras fueron irradiadas con un haz de luz (láser de Ne-He) con un número de onda entre los 6000 y 500 cm^{-1} , en una celda de reflectancia total atenuada (ATR) equipada con un cristal de ZnSe que evita el daño del textil. El equipo usado para realizar IR fue un Bruker modelo Tensor 27 FTIR complementado con un Bruker ATR Platinum y el tratamiento de los datos se realizó con el programa *Bruker OPUS (Optical User Software) Data Collection*.

2.1.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica del PE modificado con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

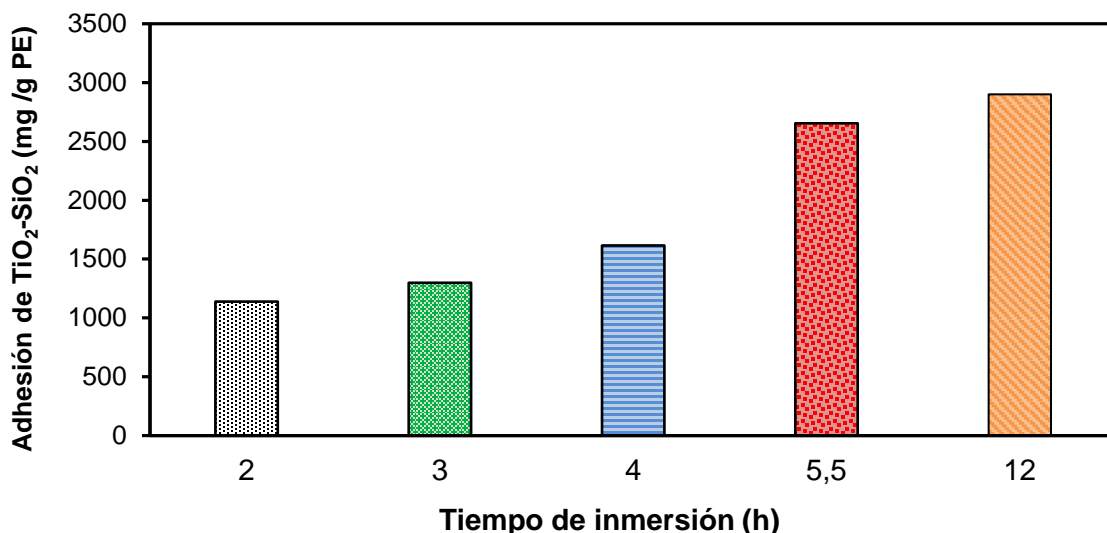
La evaluación de la actividad fotocatalítica de los textiles modificados se realizó mediante pruebas de autodesinfección, las cuales fueron descritas en el capítulo 1 (sección 1.2.3.).

2.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.2.1. Desempeño fotobactericida de las muestras de PE modificadas con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: efecto del tiempo de inmersión

En la Figura 7 se muestra la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido en los textiles durante el proceso de modificación. Se observa que al aumentar el tiempo de inmersión del textil, la adhesión de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ primero aumenta y después de 5,5 h tiende a estabilizarse. Por lo tanto, después de 5,5 h el aumento en el tiempo de inmersión no afecta significativamente la adhesión de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

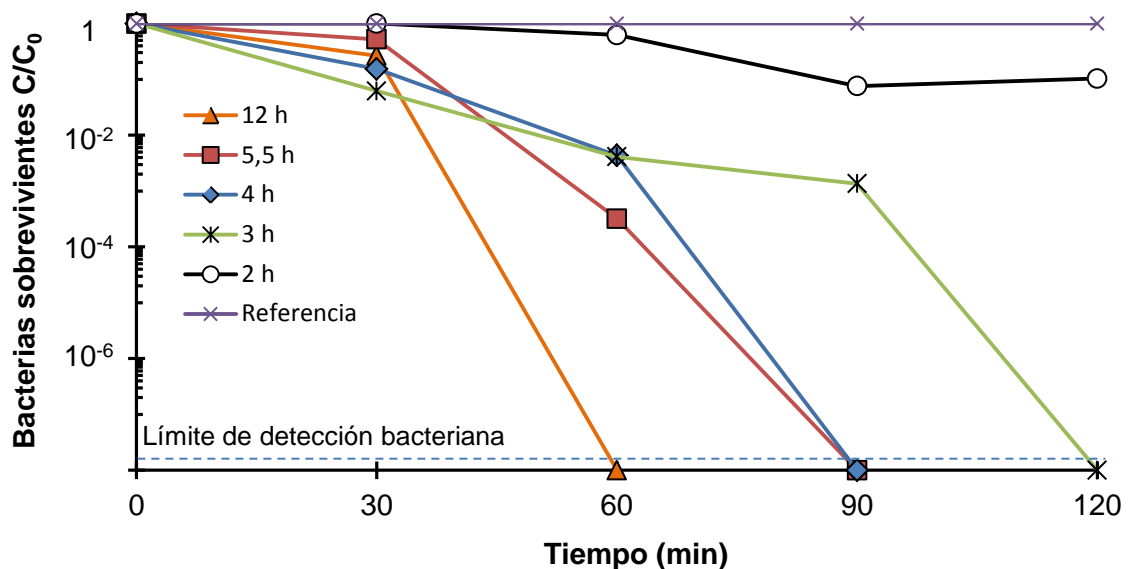
Figura 7. Cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido como función del tiempo de inmersión del textil en una suspensión de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{TiO}_2/\text{Si}=2$).



En la Figura 8 se muestra la actividad fotobactericida de las muestras de PE modificado con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a distintos tiempos de inmersión. Se observa que al aumentar el tiempo de inmersión de las muestras, se aumentó su actividad fotocatalítica debido a que presentaron menores tiempos de desinfección total. Sin embargo, este efecto es menos notorio entre las muestras con 4 y 5,5 h de inmersión. En general, el aumento en el tiempo de inmersión provoca un

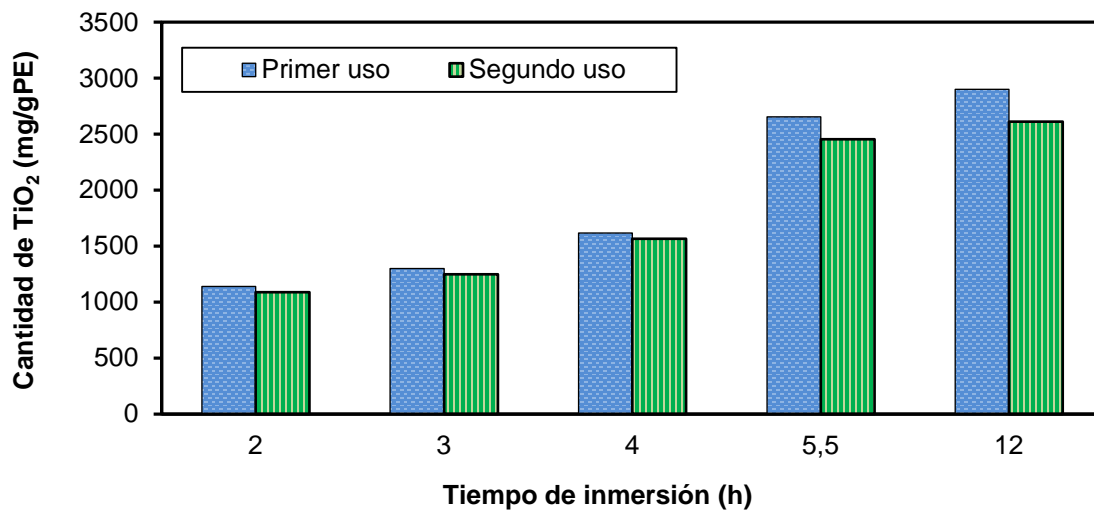
incremento tanto en la actividad fotocatalítica como en la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido (Figuras 7 y 8), lo que evidencia que la actividad fotocatalítica de la muestra depende de la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ presente, sin embargo, esta relación no es lineal. Por ejemplo, entre las muestras con 4 y 5,5 h de inmersión hay una diferencia significativa en el $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido, pero tan solo una leve diferencia en la actividad fotocatalítica. Este resultado sugiere que la cantidad del TiO_2 que se adhirió de más en la muestra de 5,5 h de inmersión respecto a la de 4 h, no influyó considerablemente en la actividad fotocatalítica posiblemente porque no se fotoactivó durante la irradiación. Según Mejía *et al.* [5], el aumento en el tiempo de inmersión modifica el tamaño de los agregados de TiO_2 y en consecuencia varía la fotoactividad del material. Por lo tanto, el aumento del tiempo de inmersión de la muestra de PE de 4 a 5,5 h pudo favorecer la formación de agregados de TiO_2 en el textil, lo que ocasionó un aumento en tiempo de desinfección total y por ende, una disminución en la actividad.

Figura 8. Actividad fotobactericida de los textiles modificados con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. La muestra. La prueba Referencia corresponde a la evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y de la evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas.



En la Figura 9 se muestra la disminución en la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido al PE, causada por el primer uso. Se observa que las muestras con 2, 3 y 4 h de inmersión presentan una leve disminución en la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (menores al 1 % en peso), mientras que las muestras con 5,5 y 12 h de inmersión sufren una reducción mayor (mayores al 6% en peso). Estos resultados demuestran que el aumento en el tiempo de inmersión disminuye la resistencia del recubrimiento a los usos, posiblemente por el aumento en su grosor. Mejía *et al.* [5] reportaron que este tipo de recubrimientos se caracterizan por aumentar su grosor con el tiempo de inmersión. Adicionalmente, estos autores encontraron que con el aumento del grosor se promueve la formación agrietamientos en la superficie de la capa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Los agrietamientos pueden ser una causa de la inestabilidad observada en las muestras.

Figura 9. Disminución en la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ adherido al PE a causa del primer uso.



En síntesis, el incremento en el tiempo de inmersión, aumenta la fotoactividad del textil debido a que promueve una mayor adhesión del TiO_2 , el cual, bajo irradiación es responsable de la liberación de especies oxidantes que inactivan el

microorganismo. Sin embargo, el incremento en la cantidad de TiO_2 adherido en el textil, puede provocar su aglomeración y en efecto, su desprendimiento. Por debajo de 4 h de inmersión este desprendimiento es ligero, pero por encima de este tiempo el desprendimiento es considerable. Una consecuencia directa del desprendimiento del TiO_2 es la pérdida de actividad del material o inestabilidad. De todos los tiempos de inmersión analizados, la muestra con 4 h de inmersión alcanzó el más bajo tiempo de desinfección total/peso de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y el menor desprendimiento de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /peso de la muestra, como se observa al comparar las Figuras 8 y 9.

2.2.2. Estudio de la morfología, composición y estabilidad de la muestra $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /PE modificada con 4 h de inmersión

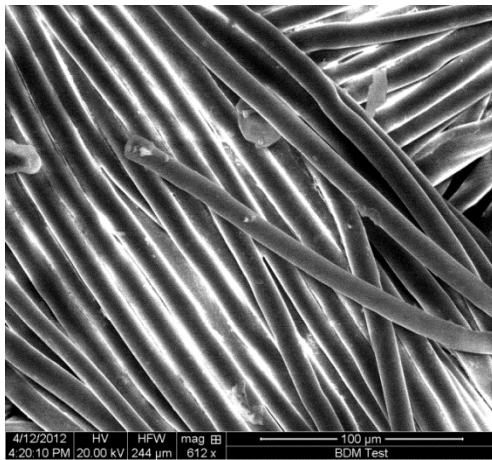
En la Figura 10 se presentan las imágenes obtenidas por SEM de las muestras de PE sin modificar y modificadas durante 4 h de inmersión, a diferentes magnificaciones. Al comparar la Figura 10a que corresponde al PE sin modificar, con la Figura 10b que muestra al PE recubierto, se observa que el $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se adhirió formando una capa que recubre casi la totalidad de la fibra, y exhibe una cantidad importante de agrietamientos. En la Figura 10c se observa que la capa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ no se adhirió uniformemente en los hilos del textil, por el contrario, se incrustó entre las fibras. En la Figura 10d se observa que la superficie del $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ tiene un aspecto esponjoso y poroso.

Las características observadas para la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión, pueden indicar que tanto el grosor de la capa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ como su agrietamiento, son la principal causa del desprendimiento observado en las muestras con mayor tiempo de inmersión (Figura 9). Así mismo, pueden revelar que posiblemente la estructura del $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ tiene alta fragilidad y se deforma o cuartea fácilmente con la abrasión. Sin embargo, esta capa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ formada con de 4 h de inmersión, a pesar de poseer defectos superficiales presenta alta

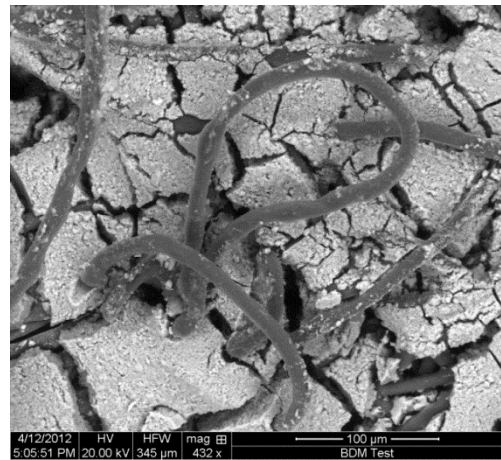
resistencia al desprendimiento, tal y como se observa al comparar los pesos antes y después del primer uso (Figura 9)

Figura 10. Microscopia electrónica de barrido de las muestras de PE sin modificar (a) y PE modificado con 4h de inmersión, a diferentes magnificaciones (b)-(d).

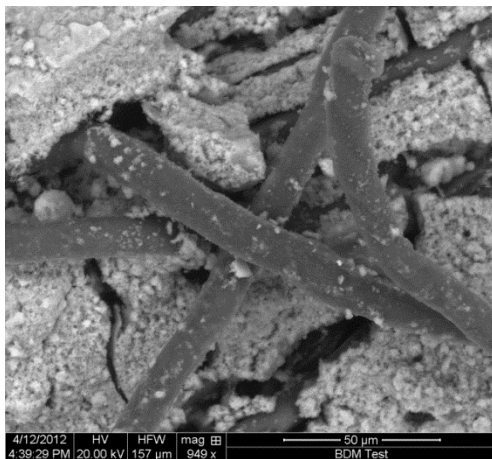
(a)



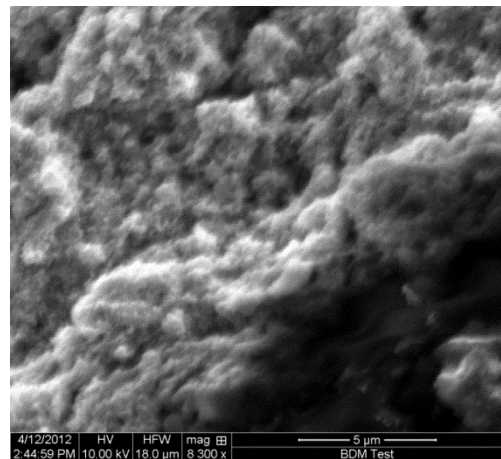
(b)



(b)



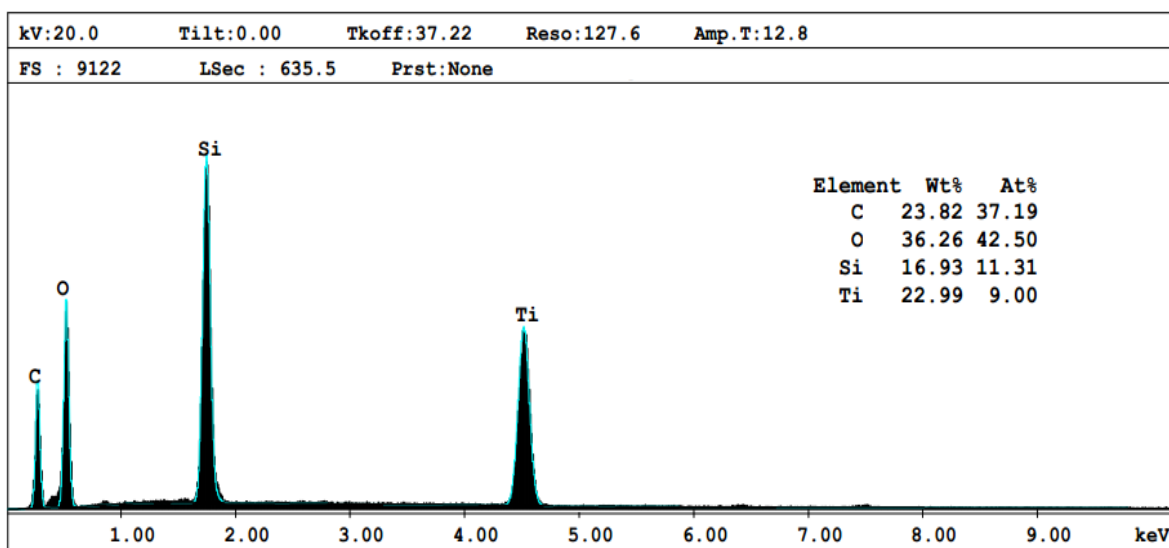
(d)



En la Figura 11 se presentan los resultados del análisis SEM-EDS realizado a la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión. La señal de Ti y Si indican la

presencia de TiO_2 y SiO_2 en la muestra. La señal de C corresponde a la naturaleza del PE y el O corresponde tanto a la estructura del textil como a los óxidos presentes. Según los resultados del EDS, la relación másica de Ti/Si en la muestra es de 1,36. Por consiguiente, la relación másica $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ es aproximadamente 1,27 y la cantidad aproximada de TiO_2 en esta muestra es de 900 mg $\text{TiO}_2/\text{g PE}$. Este TiO_2 , está directamente relacionado con la actividad fotobactericida de la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión, mostrada en la Figura 8.

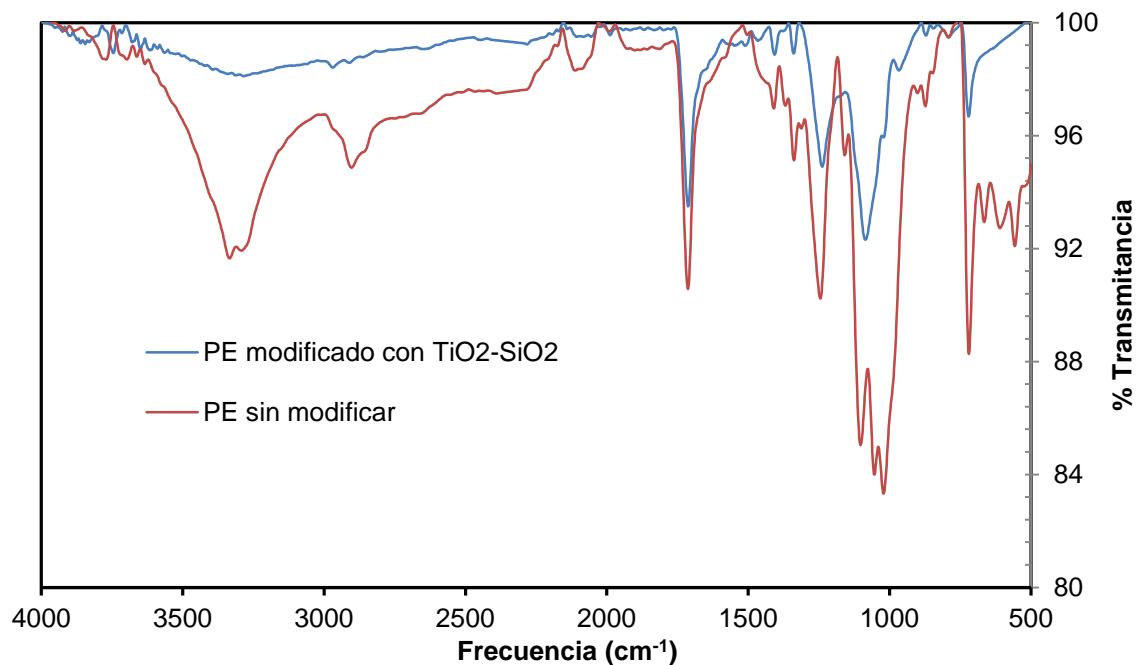
Figura 11. Resultados cuantitativos del análisis EDS de la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión.



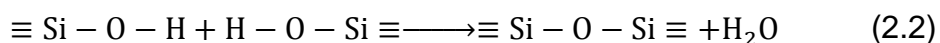
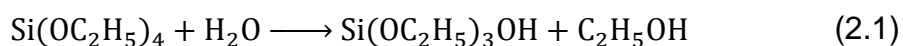
En la Figura 12 se presenta el espectro FTIR-ATR de la muestra de PE sin modificar y modificada con 4 h de inmersión. En este espectro, se observa una banda a 720 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del TiO_2 [5,7], cuya presencia también fue determinada mediante el análisis SEM-EDS. Otras bandas observadas a 1713 cm^{-1} , y $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ están asociadas con las vibraciones de los ésteres saturados debido a los grupos carbonilo, y a enlaces -C-H asociados a el anillo bencénico [8], respectivamente. Las bandas a 810 y 1095 cm^{-1} están relacionadas con la vibración simétrica y extensión asimétrica del grupo Si-O-Si, respectivamente [7,9,10]. La banda a 1254 cm^{-1} está asociada con los modos de

desorden de las capas amorfas de SiO_2 [9]. La presencia de Si también fue confirmada por SEM-EDS. Tres bandas adicionales fueron determinadas en los rangos de 3000-3800, 1610-1650, 850-990 cm^{-1} . El primer rango corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo correspondientes a agua adsorbida (3400-3500 cm^{-1}), silanoles enlazados a agua molecular por enlaces de hidrógeno (3540 cm^{-1}), pares Si y OH mutuamente unidos por enlaces de hidrógeno a silanoles internos (3660 cm^{-1}). El segundo rango está asociado a la deformación del agua molecular; no obstante la contribución cercana a 1650 cm^{-1} está asociada con el iso-OH residual. El último rango está relacionado con las vibraciones del enlace silanol (Si-OH) [9-12]. Se observa que al modificar el PE con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, se disminuye considerablemente la señal de las bandas asociadas a los grupos orgánicos presentes en el textil, y se incrementa la intensidad de las bandas asociadas al SiO_2 y TiO_2 .

Figura 12. Espectro ATR-FTIR de la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión.



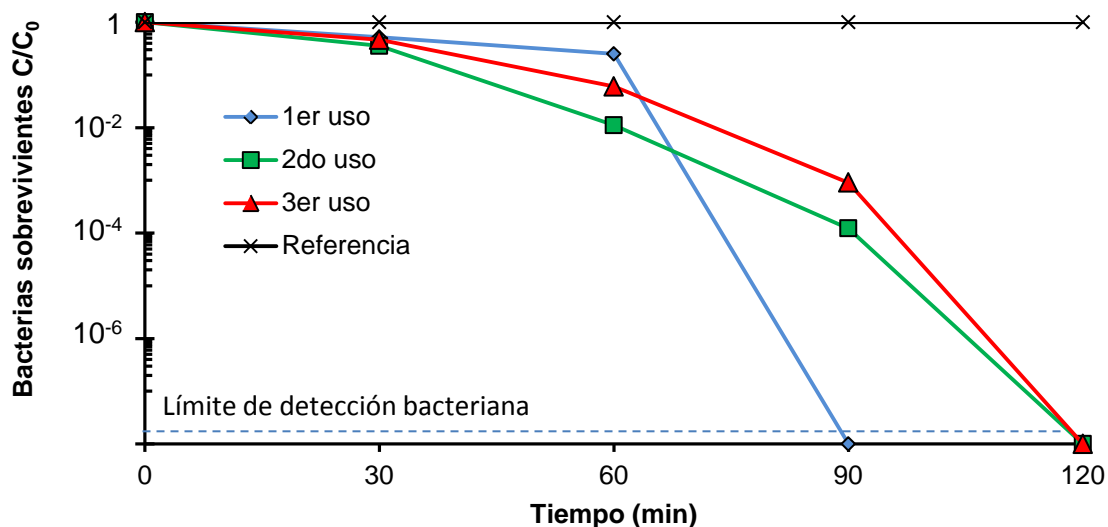
De acuerdo con los resultados del análisis FTIR-ATR de la muestra de PE modificada con 4 h de inmersión (Figura 12), la presencia de los grupos siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-OH) en la muestra TiO₂-SiO₂/PE, confirma que durante la preparación del sol-gel ocurrieron reacciones de hidrólisis y policondensación como se muestra en las Ecs. (2.1 y 2.2) [6,10]. Estas reacciones permitieron la formación de una red tridimensional de ≡ Si – O – Si ≡ [5-10], que funcionó como ligante entre el TiO₂ y el textil.



En la Figura 13 se muestran los resultados del primer, segundo y tercer uso, de la muestra TiO₂-SiO₂/PE modificada con 4 h de inmersión. La inactividad observada en los resultados de las pruebas de Referencia, indica que la muerte bacteriana ocurrió solo por la acción del TiO₂ bajo irradiación.

Se observa que entre el primer y segundo uso ocurre un aumento en el tiempo de desinfección total, el cual se puede asociar a una disminución en la actividad fotobactericida de la muestra, mientras que entre el segundo y el tercer uso el desempeño fotobactericida de la muestra es muy similar. Por lo tanto, se puede inferir que el PE modificado alcanza su estabilidad después del primer uso. Por otra parte, el aumento en el tiempo de desinfección total entre el primer y segundo uso pudo ser provocada por la disminución en la cantidad de TiO₂-SiO₂ (49 mg/g PE) en la muestra a causa del primer uso, como se observó en la Figura 9. En el caso del segundo y tercer uso no hubo variación considerable en el peso de la muestra, por esta razón la actividad varió ligeramente.

Figura 13. Actividad fotobactericida de la muestra $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{PE}$ modificada con 4 h de inmersión, durante varios usos. La prueba de Referencia corresponde a la evaluación de la actividad bactericida bajo irradiación de una muestra de PE sin modificar (sin TiO_2) y a la evaluación de la actividad bactericida en oscuridad de las muestras de PE modificadas.



La estabilidad de la muestra modificada con 4 h de inmersión (Figura 13) puede estar asociada con la presencia de grupos siloxano (observados por FTIR, Figura 12), los cuales formaron redes que se adhirieron al textil y al TiO_2 , y evitaron el desprendimiento de este último. Por otra parte, la presencia de estos grupos (Si-O-Si) formados por hidrólisis y policondensación del TEOS, no influyeron en la homogeneidad del SiO_2 , puesto que en el análisis SEM se observó que la capa de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ presentaba una cantidad importante de agrietamientos.

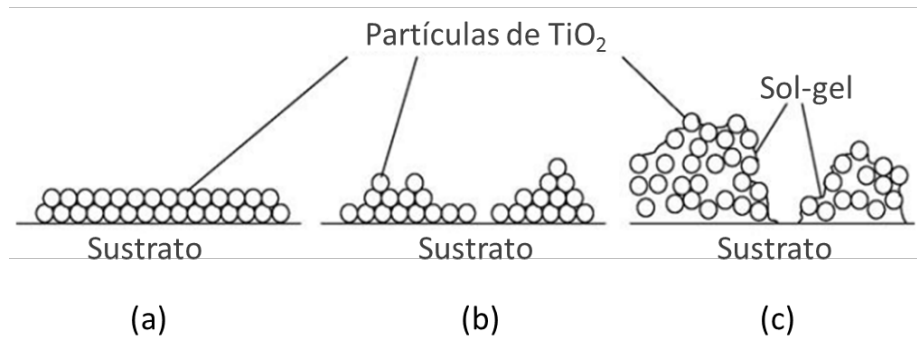
2.2.3. Efecto del uso de SiO_2 como ligante en muestras de PE modificadas con TiO_2 , para aplicaciones fotobactericidas

Se determinó que la muestra $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{PE}$ con 4 h de inmersión es capaz de inactivar microorganismos ($> 10^7$ UFC/mL) en un tiempo cercano a 90 min bajo irradiación (Figura 8). De acuerdo con el análisis EDS esta muestra presentó una

cantidad aproximada de TiO_2 de 900 mg/g PE. En contraste, una muestra modificada con una cantidad menor de TiO_2 (50 mg TiO_2 /g PE) pero sin SiO_2 (capítulo 1, Figura 3) fue capaz de inactivar la misma concentración de microorganismos en tan solo 40 min. Al observar estos resultados, es claro que la presencia de SiO_2 en la muestra modificada con TiO_2 atenuó considerablemente su actividad fotobactericida. La interferencia del SiO_2 en la fotoactividad del TiO_2 , puede estar asociada a la forma como este último se distribuye en la matriz de SiO_2 . Según Lim *et al.* [13], en los recubrimientos híbridos (mezcla de TiO_2 en polvo y un ligante preparado via sol-gel) se forman capas gruesas de TiO_2 -ligante lo que ocasiona que una gran cantidad de partículas de TiO_2 se ubiquen lejos de la superficie, mientras que en los recubrimientos únicamente de TiO_2 , se forman agregados de menor tamaño, como se muestra en la Figura 14. Según esto, la disminución en la fotoactividad del TiO_2 al usar SiO_2 como ligante, radica en que se forman capas muy gruesas de recubrimiento lo que hace que una gran cantidad del TiO_2 adherido no participe en el proceso fotocatalítico principalmente por dos razones: primero, el SiO_2 puede causar un apantallamiento que impide el paso de la totalidad de luz irradiada hacia el semiconductor y segundo, porque el SiO_2 puede dificultar la difusión de las especies oxidantes desde el TiO_2 hasta la bacteria.

Por otro lado, el uso de SiO_2 mejoró notoriamente la estabilidad de las muestras modificadas con TiO_2 . Esto puede observarse comparando los resultados de la actividad fotobactericida en reusos de la muestra TiO_2 - SiO_2 /PE con 4 h de inmersión (Figura 13) frente a cualquier muestra modificada solo con TiO_2 (ver Capítulo 1). El SiO_2 disminuye la pérdida de actividad de las muestras modificadas debido a que evita el desprendimiento del TiO_2 . En el análisis FTIR-ATR se determinó que el SiO_2 está formado por redes de siloxano, cuya función es formar una matriz que por una parte atrapa internamente el TiO_2 y por otra se adhiere al textil.

Figura 14. Ilustración del arreglo de las partículas de TiO_2 en varios tipos de recubrimientos: (a) recubrimiento ideal, (b) recubrimiento con suspensiones de TiO_2 y (c) recubrimiento con TiO_2 y Sol-gel



2.3. CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

La modificación de textiles de algodón-poliéster mediante la adhesión superficial de TiO_2 , usando como ligante SiO_2 sintetizado por un método sol-gel, permite la obtención de materiales fotoactivos capaces de realizar procesos de autodesinfección. Esta característica está relacionada con el tiempo de inmersión que al aumentarlo, se incrementa la fotoactividad del material debido a que se adhiere una mayor cantidad de TiO_2 al textil. Sin embargo, por encima de un tiempo de inmersión dado, que para las condiciones experimentales de este trabajo fue de 4 h, los textiles modificados son inestables, es decir su actividad se disminuye a través de los usos como consecuencia del desprendimiento del TiO_2 . Se determinó que la estabilidad de los textiles modificados con 4 h de inmersión, está asociada con la presencia de grupos siloxano, los cuales forman redes poliméricas que atrapan el TiO_2 y lo adhieren al textil, evitando su desprendimiento en los reusos.

CITAS

[1] Baojiang Liu, Zhenhua Wang, Jinxin He. SiO₂/TiO₂ multilayer films grown on cotton fibers surface at low temperature by a novel two-step process. En: Materials Letters. 2012, vol. 67, p. 8–10.

[2] Lijun Zhou, Shanshan Yan, Baozhu Tian, Jinlong Zhang, Masakazu Anpo. Preparation of TiO₂–SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate. En: Mater. Lett. 2006, vol. 60, p. 396–399.

[3] Li, Y. Xing, X. Ding. Silica xerogel coating on the surface of natural and synthetic fabrics. En: Surf. Coat. Technol. 2008, vol. 202, No. 19, p. 4721–4727.

[4] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. En: J. Mol. Catal. 2006, vol. 244, p. 160–167.

[5] M.I. Mejía, J. Marín, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarín, J. Kiwi. Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. En: Appl. Catal., B. 2010, vol. 94, p.166-172

[6] Ömer Kesmez, Esin Burunkaya, Nadir Kiraz, H. Erdem Çamurlu, Meltem Asiltürk, Ertuğrul Arpaç. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings. En: J. Non-Cryst. Solids. 2011, vol. 357, p. 3130–3135.

[7] S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in

TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. En: Thin Solid Films. 2008, vol. 516, p. 957–966.

[8] T. Yuranova, D. Laub, J. Kiwi. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. En: Catal. Today. 2007, vol. 122, p. 109–117.

[9] J.R. Martínez, F. Ruiz. Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja. En: Revista Mexicana de Física. 2002, vol. 48, no. 2, p. 142-149.

[10] J. González-Hernández, J.F. Pérez-Robles, F. Ruiz, J.R. Martínez. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. En: Superficies y Vacío. 2000, vol. 11, p: 1-16.

[11] A. Jaroenworarluck, N. Pijarn, N. Kosachan, R. Stevens. Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption. En: Chem. Eng. J. 2012, vol. 181, no. 182, p. 45–55.

[12] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthome, J.C. Joud, M. Langlet. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. En: Appl. Surf. Sci. 2007, vol. 254, p. 1405–1414.

3. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TEXTILES DE ALGODÓN-POLIÉSTER PARA EL MEJORAMIENTO EN LA ADHESIÓN DE TiO₂

La modificación de textiles por *dip-coating* en suspensiones de TiO₂ es un método viable para la obtención de materiales capaces de contrarrestar los efectos indeseables y perjudiciales para la salud que causa la proliferación bacteriana. La inmovilización del TiO₂ en la superficie del textil permite realizar procesos de fotodesinfección, gracias a la formación de especies oxidantes (OH[•] O₂^{•-}) capaces de causar la muerte de los microorganismos. Aunque en principio la adhesión de TiO₂ al textil es sencilla, el desprendimiento de éste durante cada uso (reacción fotocatalítica) y lavado ocasiona una disminución paulatina en la fotoactividad del material, tal como se demostró en el capítulo 1.

En pro de solucionar los problemas de inestabilidad mencionados, en el capítulo 2 de este trabajo se estudió el efecto del uso de SiO₂ sintetizado vía sol-gel del TEOS para adherir TiO₂ P25 en textiles a base de algodón-poliéster, sobre la pérdida de actividad del textil modificado, y se estableció que a un tiempo de inmersión menos a 4 h el textil presenta estabilidad. No obstante, el uso del ligante provocó una disminución en la fotoactividad del textil modificado, principalmente porque resiste el paso de la luz e inhibe parcialmente la fotoactivación del TiO₂.

Otras alternativas para mejorar la adhesión del TiO₂ en el textil, diferentes al uso de ligantes, tienen que ver con la formación de grupos polares (cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos) en el textil que puedan anclar las partículas del semiconductor mediante enlaces químicos y evitar su desprendimiento a causa del reuso [1-4]. Estas metodologías son muy atractivas debido a que presuntamente no afectan la actividad del textil modificado, diferente a lo observado con el ligante. Existen varias rutas ampliamente estudiadas para la formación de grupos polares

en materiales textiles: los tratamientos de plasma-radiofrecuencia [5], irradiaciones de UV en vacío [5] y tratamientos químicos con agentes reticuladores [7], entre otros [8]. En la mayoría de los casos se busca alterar la estructura del textil mediante reacciones de oxidación. En los textiles a base de celulosa (algodón) este tipo de oxidación ocurre preferentemente en los grupos OH presentes en el anillo de piranosa [7,9,10], mientras que en los textiles sintéticos a base de poliéster (PET) tal oxidación ocurre preferentemente en el grupo éster [11,12].

Una alternativa novedosa para realizar la oxidación del textil en busca de formar grupos polares, es mediante una reacción fotocatalítica que involucre al TiO_2 y al textil, en especial porque el primero puede producir radicales hidroxilo (OH^*) altamente oxidantes los cuales son capaces de transformar diferentes grupos hidroximetilos ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), presentes en la superficie del textil, en grupos carboxílicos y cetonas [13,14]. J araña *et al.* [15] realizaron un estudio comparativo sobre la mineralización fotocatalítica de ácidos y alcoholes alifáticos y reportaron, entre otras cosas, que mediante un ataque combinado de O_2 y radicales hidroxilo se pueden transformar alcoholes alifáticos ($\text{R-CH}_2\text{-OH}$) en ácidos carboxílicos (R-COOH). Otros autores han obtenido resultados similares y han coincidido en sus apreciaciones sobre la alta eficiencia del TiO_2 en procesos de oxidación fotocatalítica de ese tipo de moléculas [16,17].

Adicional a la generación de grupos polares en el textil, otro factor relevante durante el proceso de adhesión es el tratamiento con alta temperatura (curado) del conjunto TiO_2 -textil, debido a que en este paso los $-\text{OH}$ de los grupos carboxilos formados en la superficie del textil y los $-\text{OH}$ presentes en la superficie del TiO_2 , pueden reaccionar y perder una molécula de agua, creando enlaces entre las partículas de TiO_2 y el textil [7]. No obstante, el proceso de adhesión química del TiO_2 también puede ser llevado a cabo mediante la formación de complejos metal-carboxilato. En estos complejos, la unión se produce mediante enlaces de coordinación y su fortaleza depende del tipo de estructura del complejo: iónico,

quelante bidentado y puente bidentado [18,19]. De acuerdo con Palacios *et al.* [20] la presencia y el tipo de estructura del complejo puede ser determinada mediante análisis FTIR.

Debido a la necesidad de plantear nuevas estrategias para el mejoramiento en la adhesión de TiO_2 en textiles, y con el precedente de que la formación de grupos polares en el textil es una ruta acertada para fortalecer dicha adhesión ya que no se afecta la fotoactividad del material, en este trabajo se propone la modificación de un textil a base de algodón-poliéster mediante su inmersión en suspensiones de TiO_2 bajo irradiación solar simulada, con el fin de dar lugar a un proceso de dos etapas simultáneas: i) la formación de grupos polares en el textil mediante la oxidación fotocatalítica de los grupos hidroximetilo y ii) la adhesión de TiO_2 en el textil por interacción con los grupos polares formados durante el proceso de oxidación.

Otra de las novedades del proceso de modificación del textil de algodón-poliéster presentado en este capítulo, es el tratamiento con temperatura o curado después de la inmersión del textil en la suspensión de TiO_2 , ya que se ha reportado que este tratamiento influye en la formación de enlaces químicos entre el textil y el TiO_2 [5-8].

3.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1.1. Modificación de textiles con TiO_2 mediante un proceso fotocatalítico

Se usó un textil de poliéster comercial (PE) cuya descripción fue reportada en el capítulo 1. Para su modificación, unas muestras de PE fueron sumergidas verticalmente en suspensiones de TiO_2 -P25 al 5% en peso en agua destilada, e irradiadas simultáneamente 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) a una potencia de irradiación de 250 o 750 W/m^2 durante 30 min. Las suspensiones se agitaron a 100 rpm para evitar la precipitación del TiO_2 y promover su fotoactivación. Posterior a la irradiación, las muestras modificadas con TiO_2 se retiraron lentamente de la suspensión (1mm/s), se secaron en un horno a 100°C durante 30 min y se curaron a 130°C durante 3 min. Finalmente, las muestras se trataron con ultrasonido (LC-ULTRASONICS ELMA 30H) por 15 min a 60 Hz para desprender las partículas de TiO_2 débilmente adheridas al textil. Como referencia, se prepararon muestras de acuerdo al protocolo anterior pero sin ser sometidas a la irradiación. Al finalizar las inmersiones, el pH natural de las suspensiones de TiO_2 sin irradiar e irradiadas a 250 y 750 W/m^2 fue de 5, 4,5 y 4, respectivamente.

Las variables del proceso de modificación del textil como la concentración de la suspensión y el tiempo de inmersión se establecieron de acuerdo a los resultados de mayor actividad fotobactericida, presentados en el capítulo 1.

3.1.2. Caracterización de los textiles modificados con TiO_2 mediante fotocatalisis

Las muestras modificadas fueron analizadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), FTIR-ATR y SEM. Los detalles de las medidas por FTIR-ATR y SEM están reportados en el capítulo 2.

Las medidas de XPS se realizaron en un espectrómetro de fotoelectrones SSX 100/206 (Surface Science Instruments) equipado con una fuente monocromática microenfocada de rayos X de $\text{Al-K}\alpha$ (alimentada a 20 mA y 10 kV), un lente de aceptación de ángulo sólido de 30°, un analizador hemisférico y un detector sensible a la posición. Los efectos indeseables de las cargas diferenciales fueron prevenidos por el montaje de las muestras en un aislamiento hecho por un

carrusel cerámico (Macor, Suiza) donde las muestras de PE modificado se fijaron mediante el uso de cinta adhesiva de doble cara; el carrusel de cerámica se conectó a tierra usando un carrusel metálico. La estabilización de la carga superficial se obtuvo colocando una rejilla de Ni a 2 mm por encima de la muestra y un dispositivo de proyección fijado en 8 eV. La presión en la cámara de análisis fue de alrededor de 10^{-6} Pa y el ángulo entre la superficie normal y el eje del lente analizador fue de 55° . El área analizada de la muestra fue de aproximadamente $1,4 \text{ mm}^2$. Se registraron los siguientes espectros durante el análisis: general (energía de paso: 150 eV), C1s, O1s, Ti2p y C1s (energía de paso: 50 eV) de nuevo, para verificar la ausencia de efectos de carga durante el análisis. La descomposición de los espectros se realizó con el programa CasaXPS; la descomposición de los picos se realizó a partir de la rutina de este programa que usa un método de ajuste de mínimos cuadrados utilizando para cada componente una mezcla de curvas Gaussianas a Lorentzianas (85 a 15%) y un ajuste de línea de base del tipo Shirley no lineal. La energía de enlace del pico C1s correspondiente a C-(C,H) se fijó en 284,8 eV para establecer la escala de energía de enlace. Las relaciones de concentraciones atómicas se calcularon a partir de las intensidades de los picos registrados, corregidos con los factores de sensibilidad teóricos basados en las secciones transversales de Scofield.

3.1.3. Evaluación de la actividad fotobactericida del textil modificado mediante fotocátalisis

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los textiles modificados se realizó mediante pruebas de autodesinfección, las cuales fueron descritas en el capítulo 1.

3.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

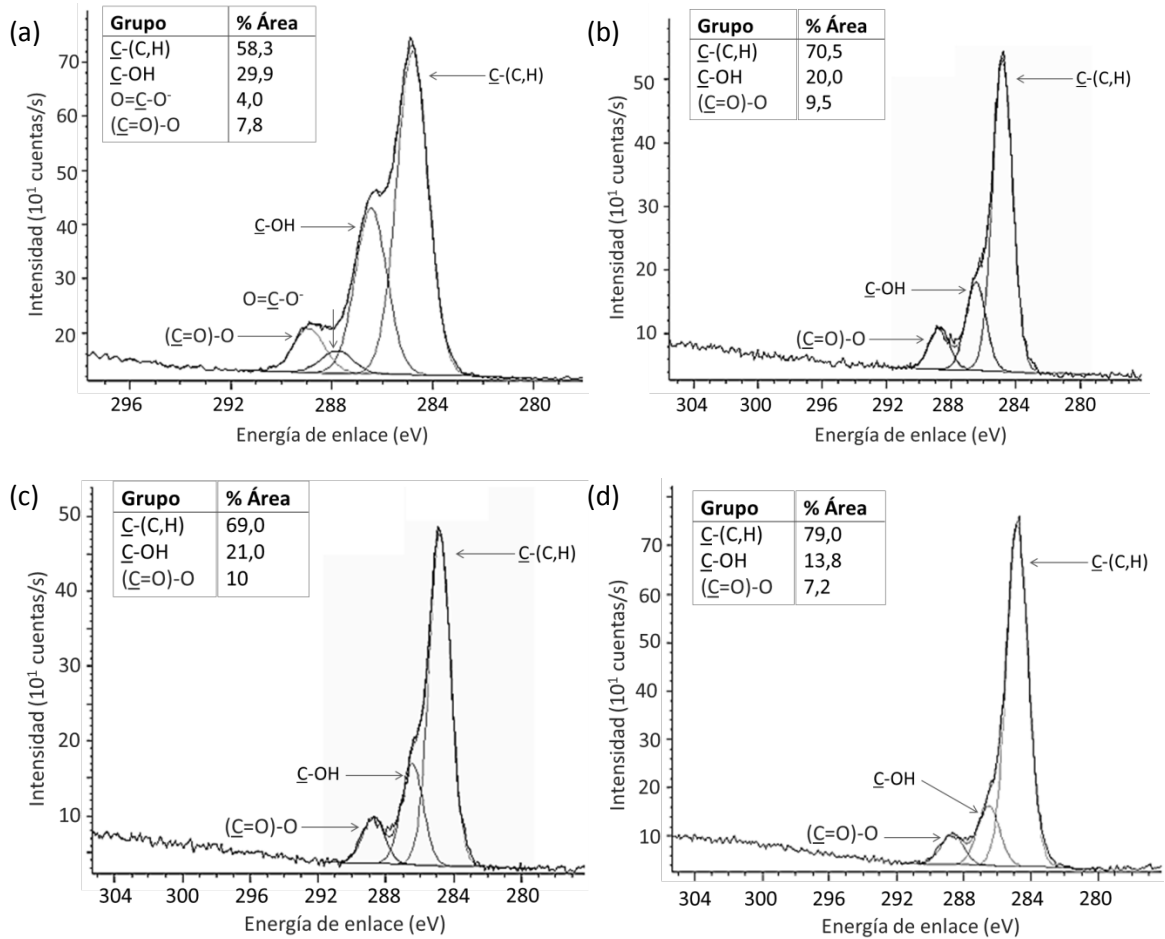
3.2.1. Efecto de la fotocatalisis en la adhesión y distribución del TiO_2 en las muestras de PE

En la Figura 15 se muestra la descomposición del C1s de las muestras de PE sin modificar y modificado. En la Figura 15a se observan 4 grupos de C presentes en la muestra de PE sin modificar: i) carbono formando enlace simple con otro carbono o con hidrógeno (C-(C,H), a 284,8 eV), atribuido a carbono alifático cuya procedencia puede ser debida a los C-C presentes tanto en el anillo de piranosa de la celulosa como en el PET (constituyentes del PE) o a contaminación presente en la muestra; ii) carbono formando enlace simple con oxígeno (C-O, a 286,4 eV) atribuido a alcoholes o a grupos hidroximetilo de la celulosa; iii) carbono formando un doble enlace con el oxígeno (O=C-O⁻, a 287,8 eV) atribuido principalmente a carboxilatos que hacen parte de la estructura del PET, su bajo contenido indica que deben ser grupos ubicados al final de las cadenas poliméricas; iv) carbono formando un enlace simple y un enlace doble con oxígeno ((C=O)-O, a 288,9), atribuido a carboxilos y ésteres presentes en la estructura del PET [21-26].

En la Figura 15b se muestra la descomposición del C1s de la muestra de PE modificada con TiO_2 . Se observan solo 3 de los 4 grupos de C determinados en el análisis de la muestra de PE sin modificar: C-(C-H), C-O y O=C-O. Como se mencionó anteriormente, estos grupos están relacionados con la estructura del PE. Comparando las Figuras 15a y 15b, se observa que al modificar el PE con TiO_2 desapareció la señal de los carboxilatos y aumentó el porcentaje de C alifático. Esto indica que el TiO_2 interacciona con los grupos carboxílicos del PE, y su presencia promueve la contaminación de la muestra, asociada a compuestos alifáticos. En las Figuras 15c y 15d se muestra la descomposición del C1s de las muestras de PE modificadas con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 , respectivamente. Se observan los mismos grupos de C determinados en la

muestra de PE modificada con TiO_2 sin irradiación. Sin embargo, los porcentajes de C varían de manera sobresaliente.

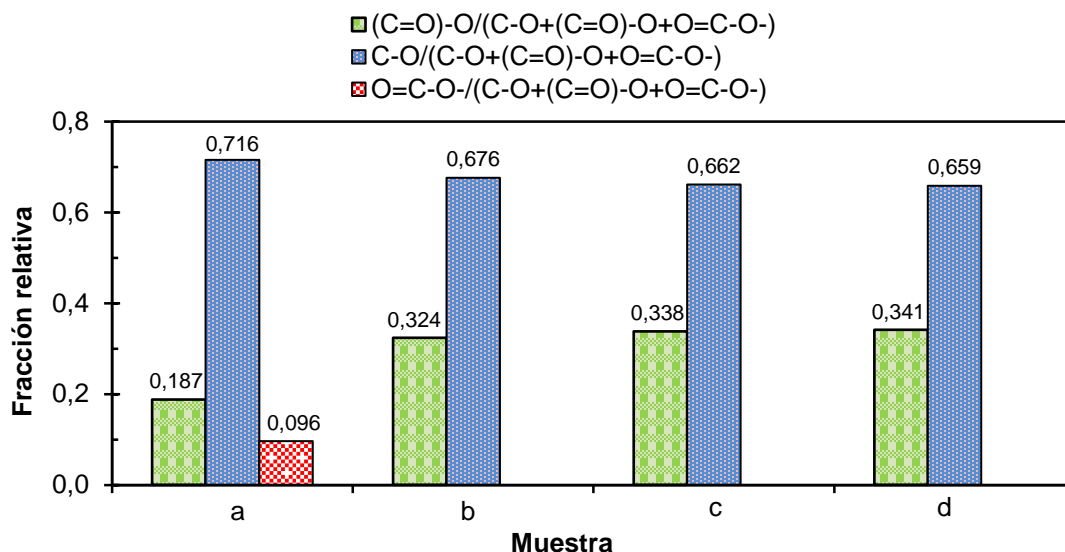
Figura 15. Descomposición del espectro XPS del C1s presente en las muestras: (a) PE sin modificar, (b) PE modificado con TiO_2 , (c) y (d) PE modificado con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 , respectivamente.



Debido a que la descomposición de los espectros del C1s de todas las muestras puede estar sesgada por la presencia de contaminación [27], se determinó la fracción relativa de los grupos diferentes al C-(C,H), la cual se muestra en la Figura 16. En esta figura se observa que al modificar el PE con TiO_2 con

irradiación, aumenta la fracción de C asociado a los ésteres, disminuye la fracción de C-O y desaparece la señal asociada a carboxilatos. Adicionalmente, se observa que las muestras irradiadas presentan un leve incremento en la fracción de carboxilos y una leve disminución en la fracción de C-O, en comparación con las no irradiadas. Estos resultados indican que el TiO_2 se adhiere al textil por interacción con carboxilatos y grupos C-O, y que estas interacciones aumentan con la irradiación.

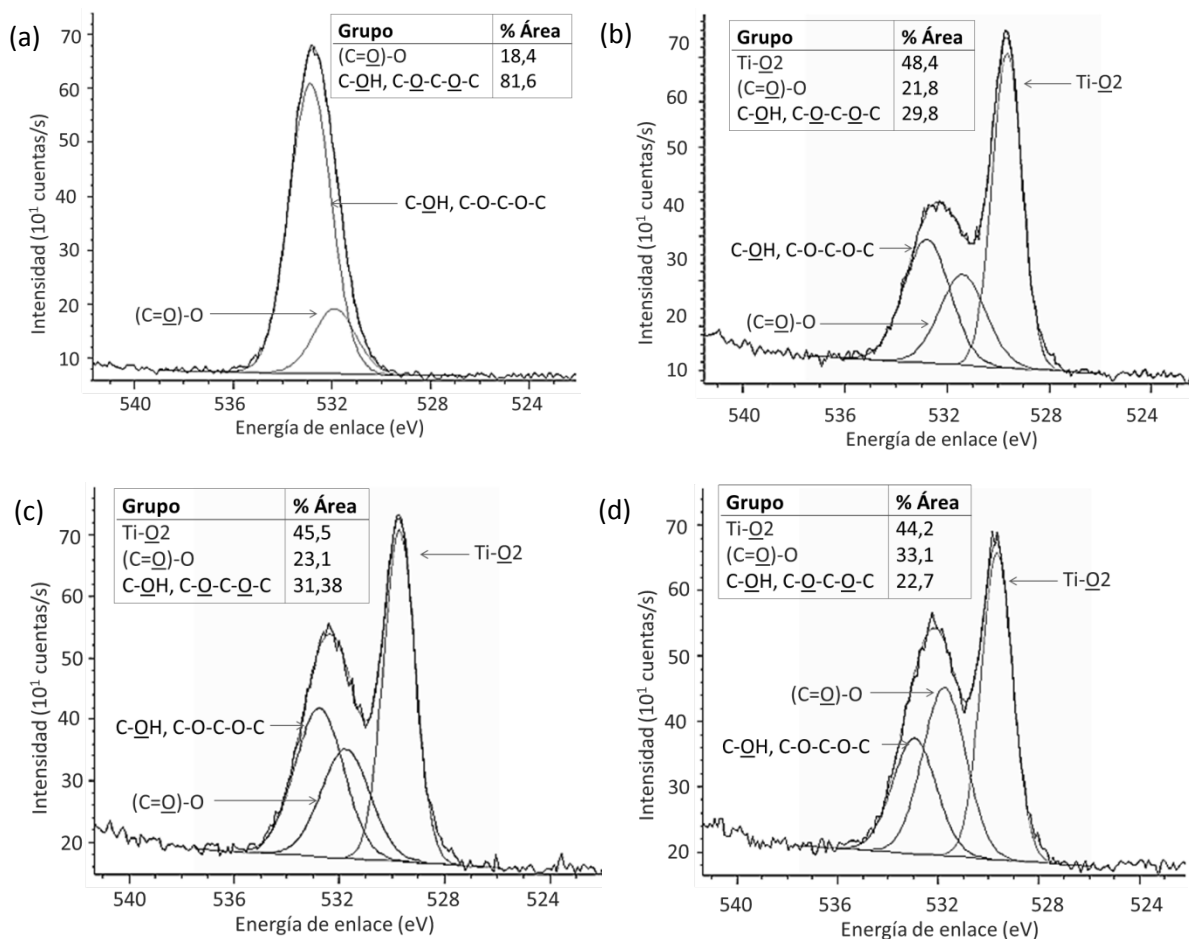
Figura 16. Fracción relativa de los grupos de C, determinados en el análisis XPS, presentes en las muestras: (a) PE sin modificar, (b) PE modificado con TiO_2 , (c) y (d) PE modificado con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 , respectivamente.



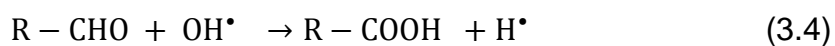
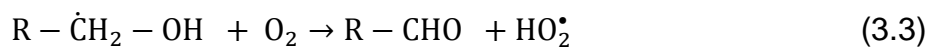
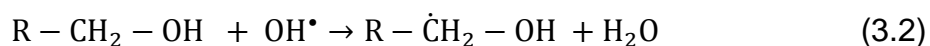
En la Figura 17 se muestra la descomposición del $\text{O}1s$ de las muestras de PE sin modificar y modificado. En la muestra de PE sin modificar el pico de oxígeno fue descompuesto en 2 grupos (Figura 17a): oxígeno formando doble enlace con carbono ((C=O)-O, a 531,9 eV) atribuido principalmente a ésteres presentes en el PET, y oxígeno formando enlace simple con carbono o hidrógeno (C-O-H y C-O-C, a 532,8 eV), atribuido a grupos hidroxilo y hemiacetal presentes en la celulosa [21-24]. En las Figuras 17b-d se presenta la descomposición del $\text{O}1s$ de las muestras de PE modificadas con TiO_2 sin y con irradiación. En estas muestras, la

descomposición indica la presencia de un grupo adicional a los observados para la muestra de PE sin modificar y corresponde al oxígeno enlazado con el titanio (Ti-O, a 529,6 eV) asociado al TiO₂ usado en la modificación del PE. No obstante, la cantidad de Ti-O disminuye al aumentar la potencia de irradiación. Por otra parte, se observa que las muestras modificadas con suspensiones de TiO₂ irradiadas, presentan mayor contenido de grupos carboxílicos y menor contenido de grupos hidroxilos, en comparación con las que no se irradiaron.

Figura 17. Descomposición del espectro XPS del O1s presente en las muestras: (a) PE sin modificar, (b) PE modificado con TiO₂, (c) y (d) PE modificado con TiO₂ e irradiación a 250 y 750 W/m², respectivamente.



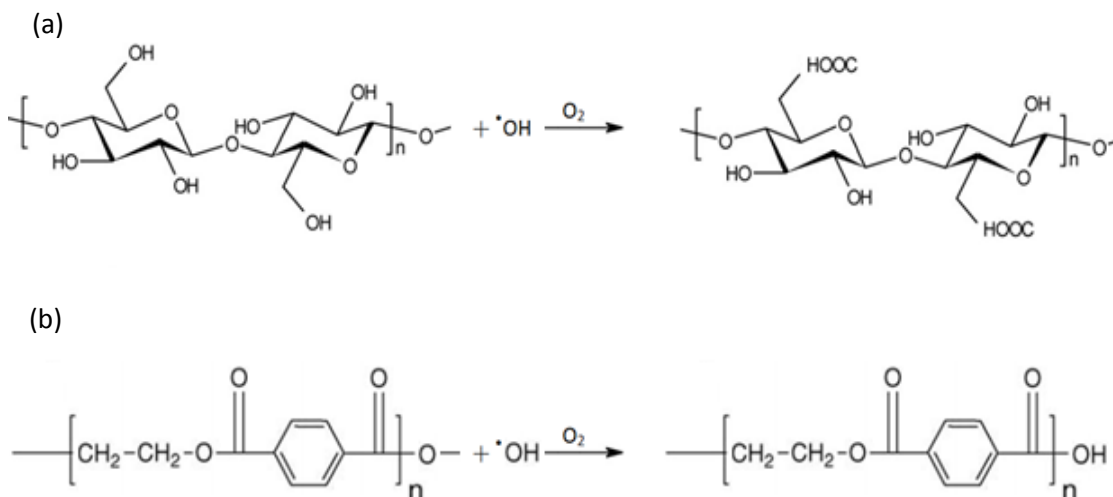
Los cambios en la estructura del PE durante su modificación con TiO₂ e irradiación, que dieron lugar al incremento en el C1s asociado a los grupos carboxílicos y disminución en el C1s asociado a los grupos hidroxilos, pueden estar relacionados con la oxidación fotocatalítica del textil, en la cual participan los radicales hidroxilos producidos en la superficie del TiO₂ y el oxígeno adsorbido. Dos posibles reacciones de oxidación fotocatalítica del PE que se ajustan a los resultados de XPS son: la oxidación de los grupos hidroximetil (R-CH₂-OH) de la celulosa y el rompimiento de grupos éster del PET, las cuales se esquematizan en la Figura 18. Según Araña *et al.* [15] y otros autores [16,28], la oxidación fotocatalítica de los grupos R-CH₂-OH (i.e. C-O) que da lugar a la formación de grupos carboxílicos (R-COOH, i.e. (C=O)-O), ocurre de acuerdo a las reacciones 3.1 - 3.4. Por otra parte, el rompimiento de los grupos éster por el ataque con especies oxidantes promovidas en la fotocatálisis del TiO₂, y la oxidación del PET a partir de radicales, también ha sido reportado por varios autores [29,30].



No obstante, la fotocatálisis del TiO₂ tiene el potencial para promover otras reacciones en el PE como el rompimiento de enlaces C-C y C-O presentes tanto en el PET como en la celulosa [25, 28]. Sin embargo, estas reacciones deberían provocar una disminución en el C alifático y un incremento en la cantidad de cetonas y aldehídos del PE; que no fue observado por XPS. Por lo tanto, es posible suponer que durante el proceso de modificación del PE con TiO₂ e

irradiación, haya ocurrido el rompimiento de enlaces C-C y C-O como pasos intermedios en reacciones de oxidación, que dieron lugar a un aumento en los grupos carboxílicos e hidroxilos del PE; los cuales si fueron observados por XPS.

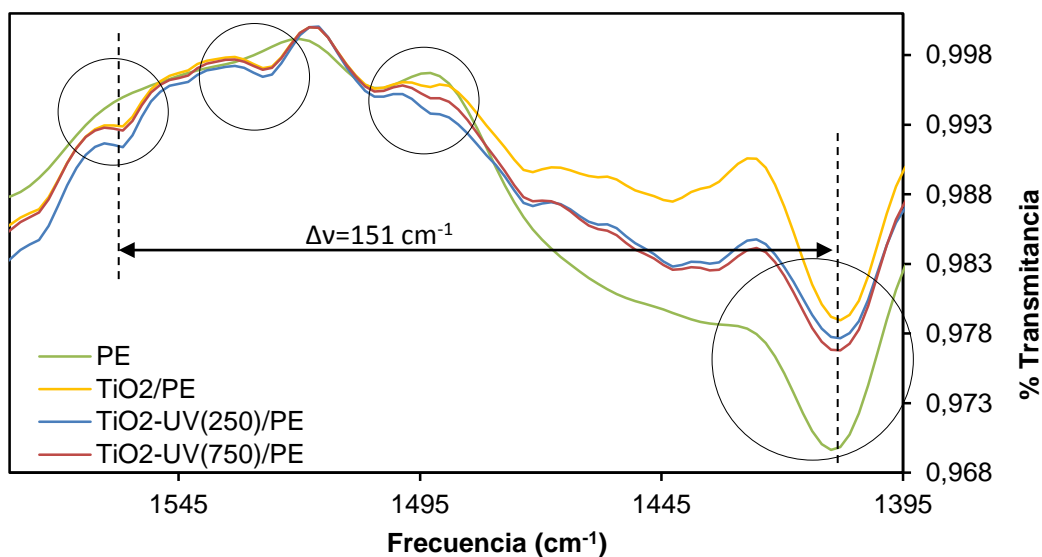
Figura 18. Esquema de las reacciones de oxidación ocurridas durante la modificación del PE con TiO₂ e irradiación: (a) oxidación de los grupos hidroximetil de la celulosa y (b) rompimiento de grupos éster del PET.



En la Figura 19 se muestra el análisis FTIR-ATR de las muestras de PE sin modificar y modificado con TiO₂ e irradiación. El espectro del PE sin modificar en el rango de 1395 a 1580 cm⁻¹ sólo presenta una banda de interés a 1411 cm⁻¹, y corresponde a la vibración del enlace C=O del grupo carboxilato (O=C-O⁻) [32-34]; este grupo también fue observado en el análisis XPS de la misma muestra. En el caso de las muestras modificadas con TiO₂ con y sin irradiación, se observan 4 bandas: A 1407 cm⁻¹ se presenta una banda intensa asociada con el estiramiento simétrico del enlace C=O del grupo carboxilato (O=C-O⁻); presuntamente, esta banda es análoga a la observada para la muestra sin modificar (1411 cm⁻¹). A 1494, 1527, y 1558 cm⁻¹ se observan bandas asociadas con el estiramiento asimétrico del enlace C=O del grupo O=C-O⁻ [32-35]. La presencia de estas bandas en las muestras modificadas indica la formación de un complejo metal-

carboxilato entre el TiO_2 y los grupos carboxílicos o carboxilatos del textil (Ti-carboxilato) [33]; así mismo, el corrimiento observado en la banda asociada al carboxilato simétrico entre el PE sin modificar (1411 cm^{-1}) y modificado (1407 cm^{-1}) indica que la presencia del TiO_2 cambió la estructura de los carboxilatos presentes en el textil [20,36,37]. Otro aspecto que corrobora la formación del complejo Ti-carboxilato es que ninguna de las tres vibraciones del carboxilato asimétrico apareció en el espectro de la muestra sin modificar.

Figura 19. Espectros FTIR-ATR de las muestras de PE: sin modificar (PE), modificado con TiO_2 (TiO_2/PE), modificado con TiO_2 e irradiado a 250 W/m^2 ($\text{TiO}_2\text{-I}(250)/\text{PE}$) y a 750 W/m^2 ($\text{TiO}_2\text{-I}(750)/\text{PE}$).



Varias consideraciones pueden tomarse en cuenta a partir de la intensidad y frecuencia de las bandas observadas en el espectro de las muestras de PE modificadas. En primer lugar, la diferencia en la intensidad de las bandas asociadas tanto al carboxilato asimétrico como al simétrico, indica que la formación de los complejos Ti-carboxilato ocurrió a causa del tratamiento

fotocatalítico. En segundo lugar, la frecuencia en que aparecen las bandas asociadas a los carboxilatos da información sobre la estructura del complejo metal carboxilato. Se ha reportado que existe una relación entre la frecuencia de las bandas del carboxilato asimétrico $\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{asimétrico}}$ y simétrico $\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{simétrico}}$ observadas en la región entre $1350\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR-ATR y el tipo de coordinación del complejo metal carboxilato, debido a que las frecuencias de estas bandas son altamente sensibles a la estructura del grupo carboxilato, la naturaleza del ligando y a la identidad del metal [20,36,37]. En este sentido, la separación de las bandas ($\Delta\nu = \nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{asimétrico}} - \nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{simétrico}}$) es también un indicativo de la estructura del complejo metal-carboxilato. De acuerdo con Nakamoto *et al.* [38]:

Si $\Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{complejo}} \ll \Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{Na}}$, la coordinación del complejo más probable es quelante bidentado.

Si $\Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{complejo}} \approx \Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{Na}}$, la coordinación del complejo más probable es de un puente bidentado.

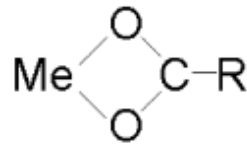
Si $\Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{complejo}} \gg \Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{Na}}$, la coordinación más probable del complejo es unidentado.

De acuerdo con Papageorgius *et al.* [36] el valor de $\Delta\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}^-)_{\text{Na}}$ para el complejo formado en alginatos es de 192. Debido a que el mayor valor de $\Delta\nu$ entre los carboxilatos observados en el análisis FTIR-ATR es 151, es probable que la coordinación del complejo Ti-carboxilato formado en las muestras modificadas con TiO_2 sea de tipo quelante bidentado, como se muestra en la Figura 20.

El tratamiento fotocatalítico de las muestras de PE promueve una fuerte adhesión del TiO_2 principalmente porque causa la formación de grupos carboxílicos por

oxidación del textil, como se demostró mediante el análisis XPS. Como se demostró mediante el análisis FTIR-ATR, estos grupos se enlazan al TiO_2 formando complejos metal-carboxilato. Ahora bien, el aumento de los grupos carboxílicos, independientemente de la formación de los complejos, también contribuye en la fuerte adhesión del TiO_2 , debido a que estos grupos son afines con el semiconductor e interaccionan mediante fuerzas intermoleculares. Según otros autores [1,4-7,9], la fortaleza de esta interacción es suficientemente alta para estabilizar el TiO_2 en el textil.

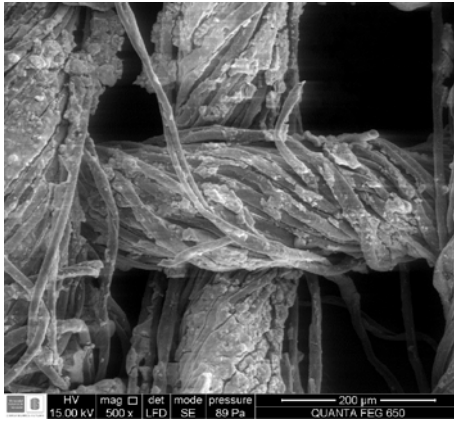
Figura 20. Estructura del complejo metal carboxilato de coordinación quelante bidentado. Me: metal, R: celulosa o PET.



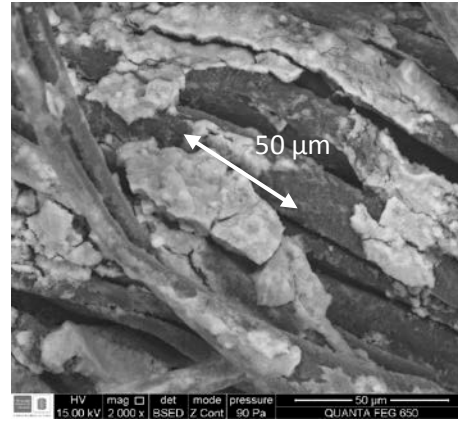
En la Figura 21 se presentan las micrografías de las muestras de PE modificado con TiO_2 con y sin irradiación. Se observa que la muestra que no se irradió (Figura 21 a-b) presenta una importante cantidad de agregados dispersos en la superficie del textil y adheridos principalmente a los hilos. Estos agregados presentan un tamaño superior a $50 \mu\text{m}$. Diferente a esto, las muestras irradiadas (Figura 21 c-f) presentan una distribución del TiO_2 más uniforme, con agregados de menor tamaño. No hay diferencias significativas en la distribución de TiO_2 en las muestras irradiadas a 250 y 750 W/m^2 , aunque se evidencie una leve mejoría en la distribución del TiO_2 en la muestra irradiada a 750 W/m^2 . Estos resultados indican que la modificación del textil bajo irradiación favorece la deposición uniforme del TiO_2 y disminuye dramáticamente el tamaño de sus agregados.

Figura 21. Imágenes SEM de las muestras a distintas magnificaciones: a) y b) PE modificado con TiO_2 , c) y d) PE modificado con TiO_2 e irradiación a 250 W/cm^2 y e) y f) PE modificado con TiO_2 e irradiación a 750 W/cm^2 .

(a)



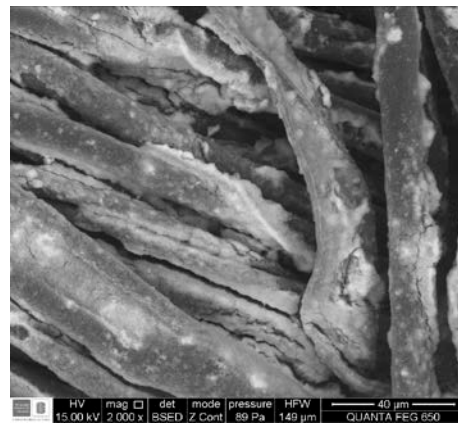
(b)



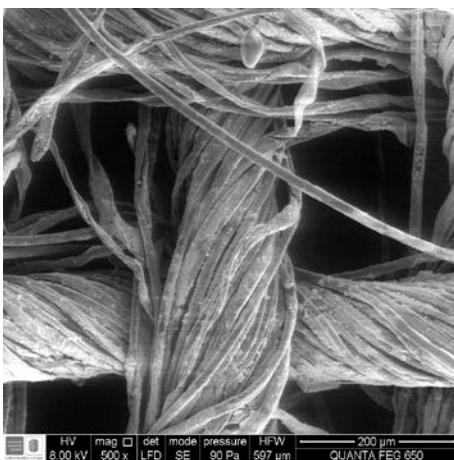
(c)



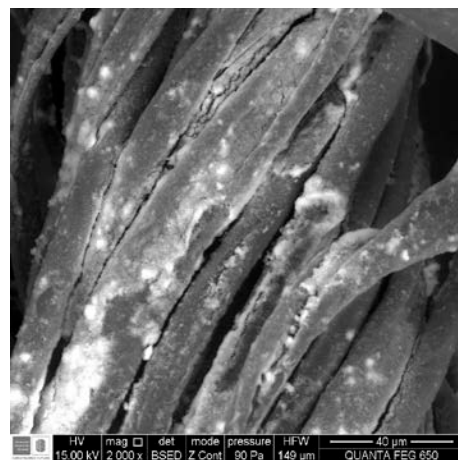
(d)



(e)



(f)



Una de las consecuencias de la reducción en el tamaño de los agregados, es la disminución en la cantidad de TiO_2 adherido sobre el textil. Esto se evidenció en el análisis XPS, por el cual se determinó que las muestras irradiadas presentan una menor cantidad de Ti-O con respecto a la muestra no irradiada.

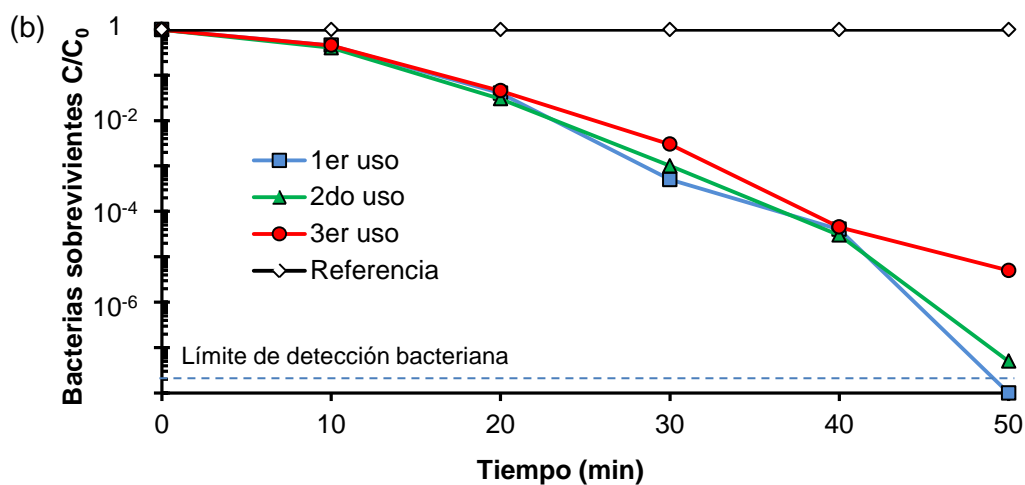
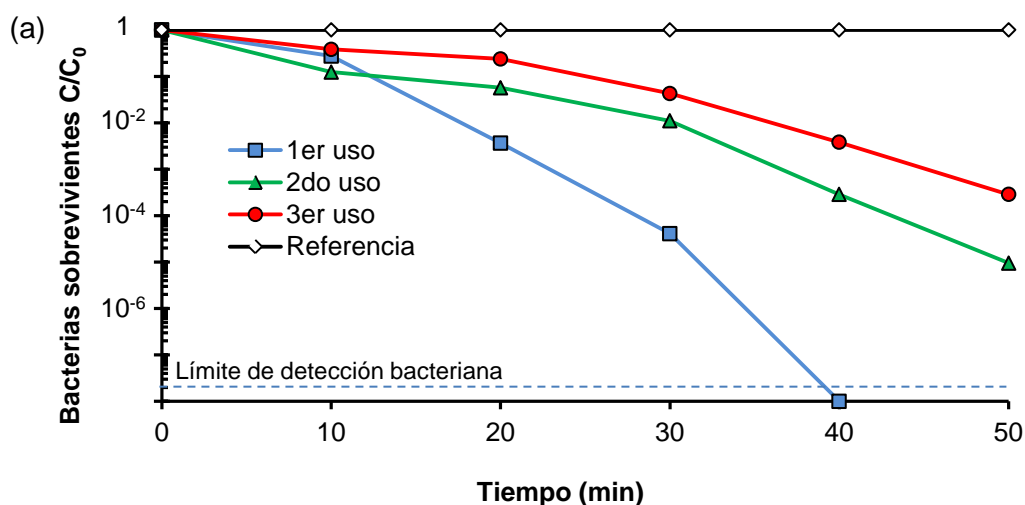
El mejoramiento en la distribución del TiO_2 sobre el PE puede estar relacionado con la formación de grupos carboxílicos en el textil. En el análisis XPS se determinó que las muestras irradiadas presentaron una mayor cantidad de C asociado a grupos carboxilos, que son por naturaleza más afines con el TiO_2 , como lo demuestran otros investigadores [4-7,9]. En este sentido, como consecuencia de la formación de grupos carboxílicos, hay una mayor cantidad de sitios de adhesión entre el TiO_2 y el textil que pueden aumentar la distribución del semiconductor. Diferente a esto, las muestras que no fueron irradiadas presentaron menos sitios de adhesión en el textil, y por lo tanto, menor distribución del TiO_2 .

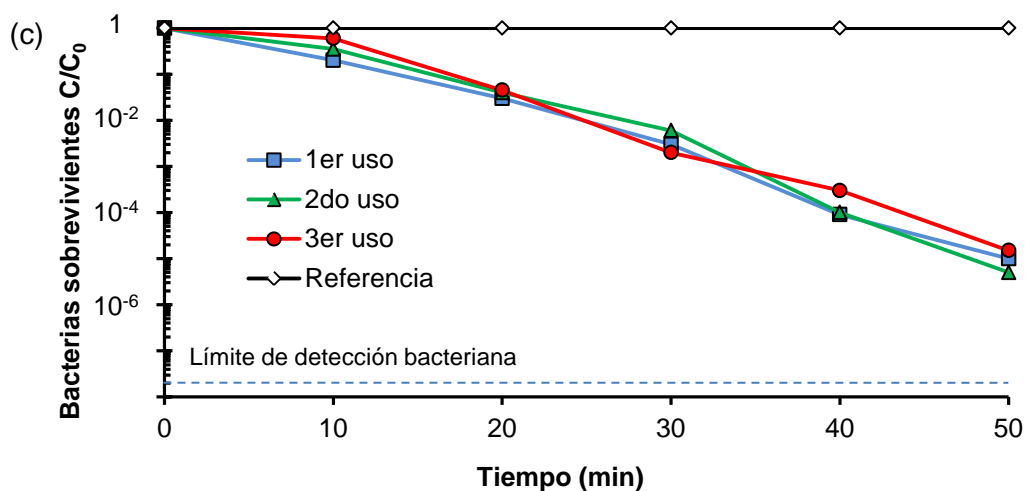
3.2.2. Análisis del desempeño fotobactericida y de la estabilidad de las muestras de PE modificadas con TiO_2 bajo irradiación

En la Figura 22 se presentan los resultados del desempeño fotobactericida de las muestras de PE modificado con TiO_2 con y sin irradiación. Los resultados de las pruebas de Referencia, indican que las muestras modificadas no presentaron actividad fotocatalítica en las pruebas de fotodesinfección bajo oscuridad, lo que quiere decir que la actividad fotobactericida de las demás muestras (Figura 22) obedece únicamente a la fotocatalisis del TiO_2 , y que la cantidad de TiO_2 adherido en las muestras de PE modificadas, es mayor al requerido para superar el umbral de daños del microorganismo necesario para producir un descenso en su concentración (C), a causa del proceso fotocatalítico. En la Figura 22a se observa que la muestra de PE modificada con TiO_2 sin irradiación tiene actividad fotodesinfectante. Sin embargo, esta actividad disminuye a medida que aumenta

el número de usos. En las Figuras 22b y 22c se presentan los resultados del desempeño fotobactericida de las muestras de PE modificado con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 . Se observa que la actividad fotocatalítica de las muestras se mantiene durante los usos.

Figura 22. Desempeño fotobactericida durante 3 usos de las muestras de PE: (a) modificadas con TiO_2 sin irradiar, (b) y (c) modificadas con TiO_2 e irradiación a 250 W/m^2 y 750 W/m^2 , respectivamente.



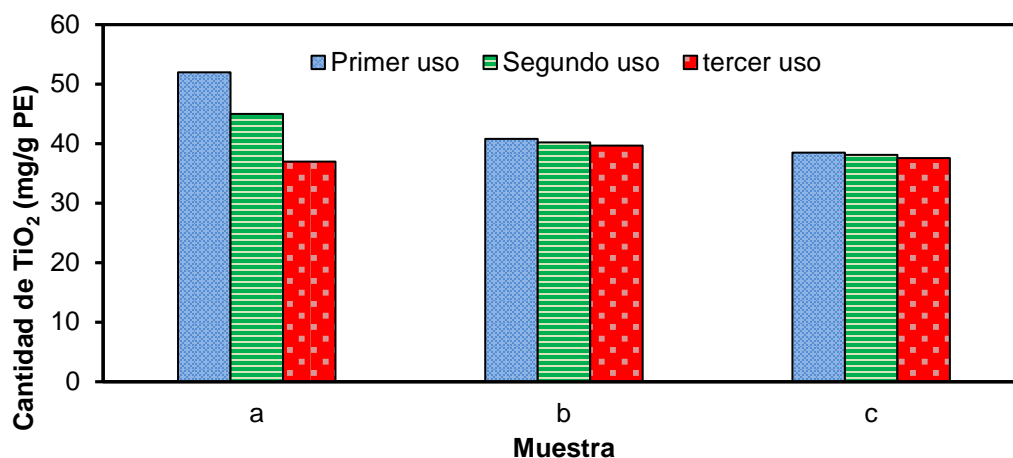


En la Figura 23 se muestra la variación en el peso de las muestras de PE modificadas, durante 3 usos. Se observa que las muestras de PE modificadas con TiO_2 sin irradiación, disminuyen su peso como consecuencia del reuso. En contraste, las muestras de PE modificadas con TiO_2 e irradiación mantuvieron un peso muy similar a través de los reusos. Estos resultados indican que el tratamiento fotocatalítico evitó que el TiO_2 se desprendiera del textil a causa de las condiciones de abrasión, radiación, humedad y ultrasonido a las que fueron sometidas las muestras durante cada uso. La variación en la intensidad de irradiación durante la modificación del PE no generó cambios significativos en el comportamiento de la actividad de las muestras de PE modificadas en reusos, como se observa en la Figura 23. Esto indica que los grupos carboxilos generados con una potencia de 250 W/m^2 son suficientes para estabilizar una cantidad de TiO_2 inferior a 50 mg/g PE .

Al comparar los resultados de las Figuras 22 y 23 se puede concluir, que las muestras de PE modificadas con TiO_2 e irradiación fueron estables durante 3 ciclos de uso (i.e. no mostraron pérdida de actividad fotobactericida) debido a que no presentaron desprendimiento de TiO_2 . Esta estabilidad se atribuye a dos aspectos: la formación del complejo metal-carboxilato (observado por IR) y el

aumento en la cantidad de carboxilos (observado por XPS); aunque en principio el aumento en la cantidad de carboxilos puede resultar en la formación de complejos metal carboxilato. En el primer caso, el complejo está unido por un enlace químico con la fortaleza suficiente para resistir los ataques oxidantes durante los usos y los lavados, de tal manera que no ocurre el desprendimiento del TiO_2 adherido al textil. En el segundo lugar, el aumento en la cantidad de carboxilos aumenta la polaridad del textil, propiciando la formación de sitios capaces de interaccionar fuertemente con el TiO_2 , y generar ligandos no coordinados, como se muestra en la Figura 24. Estos ligandos presentan una fortaleza similar a un enlace covalente débil, lo cual los hace resistentes a las condiciones de uso y lavado. La presencia de estos ligandos no coordinados en el PE modificado con TiO_2 e irradiación no fue observada por FTIR-ATR probablemente porque las bandas asociadas a estos ligandos pueden aparecer en la misma ubicación de las bandas correspondientes a los carboxilos libres.

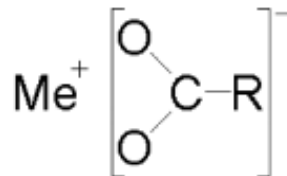
Figura 23. Variación en la cantidad de TiO_2 adherido en las muestras de PE durante tres usos: (a) modificado con TiO_2 sin irradiación, (b) y (c) modificado con TiO_2 e irradiación a 250 y 750 W/m^2 , respectivamente.



Además de la presencia de los complejos metal carboxilato coordinados y no coordinados, otro aspecto que puede favorecer la adhesión del TiO_2 en el PE y en

efecto la estabilidad del textil modificado, es la disminución en el tamaño de sus agregados. En el análisis SEM se determinó que las muestras modificadas con TiO₂ e irradiación presentaron tamaños de agregados muy inferiores a los de la muestra que no fue irradiada. En correspondencia, Lim *et al.* [39], determinaron que la adhesión del TiO₂-P25 sobre sustratos de vidrio, fibra de vidrio y polímeros por *dip-coating* es mayor en las muestras con tamaños de agregados relativamente bajos.

Figura 24. Estructura del metal carboxilato de forma iónica o no coordinada. Me: metal, R: celulosa o PET.



3.3. CONCLUSIÓN DE CAPÍTULO

Un método sencillo y novedoso para la obtención de textiles fotobactericidas activos y estables, consistente en sumergir muestras de PE en suspensiones de TiO₂ e irradiarlas simultáneamente. Los textiles modificados con TiO₂ obtenidos por este método son activos para realizar procesos de autodesinfección, y estables al menos a 3 ciclos de uso. La estabilidad de estos textiles está relacionada directamente con la irradiación de la suspensión, debido a que por una parte, genera especies oxidantes que transforman los grupos –CH₂-OH de la celulosa en grupos –COOH, que simultáneamente forman complejos metal-carboxilato que estabilizan el TiO₂, y por otra parte, favorece la distribución del TiO₂ en la superficie del textil.

CITAS

- [1] J. Kiwi, C. Pulgarin. Innovative self-cleaning and bactericide textiles. En: Catal. Today 2010, vol. 151, p. 2–7.
- [2] Maja Radetic. Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. En: J. Photochem. Photobiol., C. 2013, vol. 16, p. 62–76.
- [3] Majid Montazer, Esfandiar Pakdel. Esfandiar. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. En: J. Photochem. Photobiol., B. 2011, vol. 12, p. 293–303.
- [4] W. Daoud, J. Xin, Yi-He. Zhang. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. En: Surf. Sci. 2005, vol. 599, p. 69-75.
- [5] T. Yuranova, D. Laub, J. Kiwi. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. En: Catal. Today. 2007, vol. 122, p. 109–117.
- [6] M.I. Mejía, J.M. Marín, G. Restrepo, C. Pulgarín, 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. En: Appl. Catal., B. 2009, vol. 91, p. 481–488.
- [7] K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. En: J. Molecular Catal. A. 2005, vol. 237, p. 101-108.

- [8] S. Sule S. Ugur, M. Sariisik, A. Hakan Aktas. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics. En: Nanotechnology. 2010, vol. 21, p. 8.
- [9] A. Bozzi, T. Yuranova, I. Guasaquillo, D. Laub, L. Kiwi. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2005, vol. 174, p. 156-164.
- [10] S.R. Collinson, W. Thielemans. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. En: Coord. Chem. Rev. 2010, vol. 254, p. 1854–1870.
- [11] Amit Bhattacharya, James W. Rawlins, Paramita Ray. Polymer grafting and crosslinking. Wiley, New Jersey. 2009.
- [12] S. Beil, H. Horn, A. Windisch, C. Hilgers, K. Pochner. Photochemical functionalization of polymer surfaces for subsequent metallization. En: Surf. Coat. Technol. 1999, vol. 116, no.119, p. 1195–1203.
- [13] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. En: Surf. Sci. Rep. 2003, vol. 48, p. 53-229.
- [14] D. Chen, F. Li, A.K. Ray. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. En: Catal. Today. 2001, vol. 66, p. 475–485.
- [15] J. Araña, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián y J. Pérez Peña. Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols. En: Appl. Surf. Sci. 2006, vol. 252, p. 8193–8202.

- [16] Jian Chen, David F. Ollis, Wim H. Rulkens, Harry Bruning. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. En: Wat. Res. 1999, vol. 33, p. 1173-1180.
- [17] B. Kraeutler, A. J. Bard. Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on TiO₂ powder. zecarboxylative route to alkanes. En: J. Am. Chem. Soc. 1978, vol. 100, no. 19, p. 5985-5992.
- [18] G.B. Deacon, R.J. Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. En: Coord. Chem. Rev. 1980, vol. 33, no. 3, p. 227-250.
- [19] T. Saito, I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri, N. Sumikawa. Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation, En: Carbohydr. Polym. 2005, vol. 61, p. 414–419.
- [20] E.G. Palacios, G. Juárez-López, A.J. Monhemius. Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. En: Hydrometallurgy. 2004, vol. 72, p. 139–148.
- [21] M.J. Genet, C.C. Dupont-Gillain, P.G. Rouxhet. En: Medical Applications of Colloids. E. Matijevic. 2008, p. 177–308.
- [22] Paul G. Rouxhet, Michel J. Genet. XPS analysis of bio-organic systems. En: Surf. Interface Anal. 2011, vol. 43 p. 1453–1470.
- [23] Paul A. Charpentier, Anne Maguire, Wan-kei Wan. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. En: Appl. Surf. Sci. 2006, vol. 252, p. 6360–6367.

- [24] Leena-Sisko Johansson, J.M. Campbell, Krista Koljonen, Per Stenius. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS, En: Appl. Surf. Sci. 1999, vol. 144, no. 145, p. 92–95.
- [25] L. Frás, L.-S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. En: Colloids Surf., A. 2005, vol. 260, p. 101–108.
- [26] Carmen S.R. Freire, Armando J.D. Silvestre, Carlos Pascoal Neto, Alessandro Gandini, Pedro Fardim, Bjarne Holmbom. Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids. En: J. Colloid Interface Sci. 2006, vol. 301, p. 205–209.
- [27] D. J. Miller, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre. Interactions of CO₂ and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination. En: Surf. Interface Anal. 2002, vol. 33, p. 299–305.
- [28] Jian Chen, David F. Ollis, Wim H. Rulkens, Harry Bruning. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms, En: Wat. Res. 1999, vol. 33, p. 669 -676.
- [29] Satoshi Kaneco, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism. En: Chem. Eng. J. 2006, vol. 125, p. 59–66.

- [30] Edgar Moctezuma, Elisa Leyva, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. En: J. Hazard. Mater. 2012, vol. 243, p. 130–138.
- [31] Pilar Fernández Ibáñez. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de agua. Universidad de Granada, Tesis doctoral, 2003.
- [32] Anjali Teotia. Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation, En: Carbohydr. Polym. 2012, vol. 87, p. 457–460.
- [33] M. R. Dhananjeyan, E. Mielczarski, K. R. Thampi, Ph. Buffat, M. Bensimon, A. Kulik, J. Mielczarski, J. Kiwi. Photodynamics and surface characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ photocatalysts immobilized on modified polyethylene films. En: J. Phys. Chem. B. 2001, vol. 105, p. 12046-12055.
- [34] Colthup. Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region. En: J.J. Opt. Soc. Am. 1950, vol. 40, p. 397.
- [35] Chyung-Chyung Wang, Cheng-Chi Chen. Physical properties of the crosslinked cellulose catalyzed with nanotitanium dioxide under UV irradiation and electronic field. En: Appl. Catal., A. 2005, vol. 293, p. 171–179.
- [36] Sergios K. Papageorgiou, Evangelos P. Kouvelos, Evangelos P. Favvas, Andreas A. Sapalidis, George E. Romanos, Fotios K. Katsaros. Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. En: Carbohydr. Res. 2010, vol. 345, p. 469–473.

[37] G. B. Deacon, Philips. Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbon-oxygen stretching frequencies. En: Inorg. Chim. Acta. 1985, vol. 104, p. 41–45.

[38] K. Nakamoto. En: Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3rd ed.; Wiley Interscience: New York, USA, 1978, p 233.

[39] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, S-I. In. Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures. Appl. Catal., A. 2009, vol. 365, p. 214-221.

4. CONCLUSIONES

La modificación de textiles a base de algodón y poliéster mediante la adhesión superficial de TiO_2 comercial (P25) por *dip-coating*, es una técnica que permite la obtención de textiles fotobactericidas, es decir, textiles capaces de inactivar microorganismos patógenos como *E. coli*. Uno de los principales problemas de estos materiales antibacteriales es su inestabilidad debido al desprendimiento del TiO_2 a través de los reusos; sin embargo, este aspecto indeseado es sensible de mejorar mediante el uso de materiales ligantes como el SiO_2 a partir de TEOS, ya que previenen el desprendimiento del TiO_2 por varios ciclos de uso. Entre las desventajas del SiO_2 esta que disminuye considerablemente la fotoactividad del material.

Por otra parte, la irradiación de la suspensión de TiO_2 mientras se realiza el proceso *dip-coating* es un método sencillo y novedoso que promueve la fuerte adhesión del TiO_2 en el textil, mediante complejos metal-carboxilato, y promueve la estabilidad del textil modificado por varios ciclos de uso sin afectar la fotoactividad. Este método con relación al uso del SiO_2 , permite la obtención de materiales más estables, más fotoactivos y de mejor apariencia.

5. RECOMENDACIONES

Profundizar en el estudio de la oxidación fotocatalítica de textiles como estrategia para generar sitios polares que mejoren la adhesión y distribución del TiO_2 , específicamente en los siguientes tópicos:

- i) Realizar el proceso de modificación de textiles 100% algodón y 100% Poliéster mediante oxidación fotocatalítica con el propósito de ver qué influencia tiene el tipo de estructura del textil sobre la aparición de sitios polares. Además, esto podría facilitar el planteamiento de un mecanismo de oxidación del textil.
- ii) Analizar el efecto de la concentración del TiO_2 y tiempo y potencia de irradiación del textil en el proceso modificación, sobre la formación de grupos polares.
- iii) Determinar la viabilidad de realizar el proceso de oxidación del textil bajo luz solar utilizando reactores solares como los colectores parabólicos compuestos (CPC), con el interés de reducir los costos del proceso de modificación del textil.

Por otra parte, se recomienda plantear estrategias para la modificación de las fibras del textil antes de la urdiembre, de manera que se favorezca la adhesión y la distribución del TiO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

A. AGUEDACH, S. BROSILLON, J. MORVAN, E.K. LHADI. Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. En: Appl. Catal., B. 2005, vol. 57, p. 55–62.

A. ALINSAFI, F. EVENOU, E.M. ABDULKARIM, M.N. PONS, O. ZAHRAA, A. BENHAMMOU, A. YAACOUBI, A. NEJMEDDINE. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. En: Dyes Pigments. 2007, vol. 74, p. 439–445.

A. BOZZI, T. YURANOVA, I. GUASAQUILLO, D. LAUB, L. KIWI. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2005, vol. 174, p. 156-164.

A. FUJISHIMA, X. ZHANG, D. A. TRYKC. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis: Boca Raton, FL. 1994. 261 p.

A. JAROENWORALUCK, N. PIJARN, N. KOSACHAN, R. STEVENS. Nanocomposite TiO₂–SiO₂ gel for UV absorption. En: Chem. Eng. J. 2012, vol. 181, no. 182, p. 45–55.

A. TORRES, C. RUALES, C. PULGARIN, A. AIMABLE, P. BOWEN, V. SARRIA, J. KIWI. Innovative High-Surface-Area CuO Pretreated Cotton Effective in Bacterial Inactivation under Visible Light. En: Mater. Interfaces. 2010, vol. 2, p. 2547-2552.

A. VINCENT, S. BABU, E. BRINLEY, A. KARAKOTI, S. DESHPANDE, S. SEAL. Role of Catalyst on Refractive Index Tunability of Porous Silica Antireflective

Coatings by Sol–Gel Technique. En: J. Phys. Chem. C. 2007, vol. 111, p. 8291–8298.

A. BHATTACHARYA, J. W. RAWLINS, P. RAY. Polymer grafting and crosslinking. Wiley, New Jersey. 2009.

A. YING SHAN, T. I. MOHD. GHAZI, S. ABDUL RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. En: Appl. Catal. A. 2010, vol. 389, p. 1–8.

A. TEOTIA. Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation, En: Carbohydr. Polym. 2012, vol. 87, p. 457–460.

B. KRAEUTLER, A. J. BARD. Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on TiO₂ powder. zecarboxylative route to alkanes. En: J. Am. Chem. Soc. 1978, vol. 100, no. 19, p. 5985-5992.

B. LIU, Z. WANG, J. HE. SiO₂/TiO₂ multilayer films grown on cotton fibers surface at low temperature by a novel two-step process. En: Materials Letters. 2012, vol. 67, p. 8–10.

C. PULGARIN, J. KIWI, V. NADTOCHENKO. Mechanism of photocatalytic bacterial inactivation on TiO₂ films involving cell-wall damage and lysis. En: Appl. Catal., B. 2012, vol. 128, p. 179–183.

C. PULGARIN, J. KIWI, V. NADTOCHENKO. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. En: Surf. Sci. Rep. 2008, vol. 63, p. 515-582.

C. RODRIGUEZ, A. DI CARA, F.N.R. RENAUD, J. FRENEY, N. HORVAIS, R. BOREL, E. PUZENAT, C. GUILLARD. Antibacterial effects of photocatalytic textiles for footwear application. En: Catal. Today 2014, vol. 230, p. 41–46.

C.W.H. DUNNILL, Z.A. AIKEN, J. PRATTEN, M. WILSON, D.J. MORGAN, I.P. PARKIN. Enhanced photocatalytic activity under visible light in N-doped TiO₂ thin films produced by APCVD preparations using t-butylamine as a nitrogen source and their potential for antibacterial films. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2009, vol. 207, p. 244–253.

C.S.R. FREIRE, A. J.D. SILVESTRE, C. NETO, A. GANDINI, P. FARDIM, B. HOLMBOM. Surface characterization by XPS, contact angle measurements and ToF-SIMS of cellulose fibers partially esterified with fatty acids. En: J. Colloid Interface Sci. 2006, vol. 301, p. 205–209.

C. WANG, C. CHEN. Physical properties of the crosslinked cellulose catalyzed with nanotitanium dioxide under UV irradiation and electronic field. En: Appl. Catal., A. 2005, vol. 293, p. 171–179.

COLTHUP. Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region. En: J.J. Opt. Soc. Am. 1950, vol. 40, p. 397.

D. BAHNEMANN, J. CUNNINGHAM, M. A. FOX, E. PELIZZETTI, P. PICHAT, N. SERPONE. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis: Boca Raton, FL. 1994. 261 p.

D. CHEN, F. LI, A.K. RAY. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. En: Catal. Today. 2001, vol. 66, p. 475–485.

D. J. MILLER, M. C. BIESINGER, N. S. MCINTYRE. Interactions of CO₂ and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination. En: Surf. Interface Anal. 2002, vol. 33, p. 299–305.

E. CHADEAU, C. BRUNON, P. DEGRAEVE, D. LEONARD, C. GROSSIORD, F. BESSUEILLE, A. COT-TAZ, F. RENAUD, I. FERREIRA, C. DARROUX, F. SIMON, F. RIMBAULT, N. OULAHAL. Evaluation of antimicrobial activity of a polyhexamethylene biguanide-coated textile by monitoring both bacterial growth (ISO 20743/2005 standard) and viability (live/dead baclight kit). En: J. Food Saf. 2012, vol. 32, p. 141–151.

E.G. PALACIOS, G. JUÁREZ-LÓPEZ, A.J. MONHEMIUS. Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. En: Hydrometallurgy. 2004, vol. 72, p. 139–148.

E. MOCTEZUMA, E. LEYVA, C. A. AGUILAR, R. A. LUNA, C. MONTALVO. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. En: J. Hazard. Mater. 2012, vol. 243, p. 130–138.

E. VELASCO, S. GAMBOA, L. CLARO, M. HINCAPIE, S. GIRALDO. Desarrollo de textiles fotobactericidas mediante la fijación superficial de TiO₂-SiO₂. En: XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santa Fe, Argentina 2012.

FUNDES. Guía de buenas prácticas para el sector textiles. Ministerio del Medio Ambiente, Colombia. En: <http://www.minambiente.gov.co/documentos/Textiles.pdf>

G. B. DEACON, PHILIPS. Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbon-oxygen stretching frequencies. En: *Inorg. Chim. Acta*. 1985, vol. 104, p. 41–45.

G. BALASUBRAMANIAN, D.D. DIONYSIOU, M.T. SUIDAN, I. BAUDIN, J.-M. LAINÉ. Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. En: *Appl. Catal., B*. 2004, vol. 47, p. 73–84.

G.B. DEACON, R.J. PHILLIPS. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. En: *Coord. Chem. Rev.* 1980, vol. 33, no. 3, p. 227-250.

G.H. WEENK. Microbiological assessment of culture media: comparison and statistical evaluation of methods. En: *Int. J. Food Microbiol.* 1992, vol. 17, p. 159-181.

Gremi de Tintorers i Bugaders. *Procesos Textiles: Acabados Textiles (I)* En: *tinto-limp*. 2010, vol. 483, p. 16-19.

Gremi de Tintorers i Bugaders. *Procesos Textiles: Acabados Textiles (II)*. En: *tinto-limp*. 2012, vol. 484, p. 16-19.

H. MUCHA, D. HOFER, S. ABFLAG, M. SWERE. Antimicrobial finishes and modification. En: *Melliand Textile Berichte*. 2002, vol. 83, no. 4, p. 53-56.

H. STUDER. Antimicrobial protection for polyolefin fibers. En: *Chem. Fibers Int.* 1997, vol. 47, no. 5, p. 373-374.

H.D. MANSILLA, C. BRAVO, R. FERREYRA, M.I. LITTER, W.F. JARDIM, C. LIZAMA, J. FREER, J. FERNANDEZ. Photocatalytic EDTA degradation on

suspended and immobilized TiO₂. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2006, vol. 181, p. 188–194.

J. ARAÑA, J.M. DOÑA RODRÍGUEZ, O. GONZÁLEZ DÍAZ, J.A. HERRERA MELIÁN, J.PÉREZ PEÑA. Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols. En: Appl. Surf. Sci. 2006, vol. 252, p. 8193–8202.

J. C. IRELAND, P. KLOSTERMANN, E. W. RICE, R. M. CLARK. Inactivation of Escherichia coli by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. En: Appl. Environ. Microb. 1993, vol. 59, p. 1668-1670.

J. GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J.F. PÉREZ-ROBLES, F. RUIZ, J.R. MARTÍNEZ. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. En: Superficies y Vacío. 2000, vol. 11, p: 1-16.

J. KIWI, C. PULGARIN. Innovative self-cleaning and bactericide textiles. En: Catal. Today 2010, vol. 151, p. 2–7.

J. MATOS, J. LAINE, J.-M. HERRMANN, D. UZCATEGUI, J.L. BRITO. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. En: Appl. Catal., B. 2007, vol. 70. p. 461–469.

J.R. MARTINEZ, F. RUIZ. Mapeo estructural de sílica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja. En: Revista Mexicana de Física. 2002, vol. 48, no. 2, p. 142-149.

J. CHEN, D. F. OLLIS, W. H. RULKENS, H. BRUNING. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. En: Wat. Res. 1999, vol. 33, p. 1173-1180.

JIAN CHEN, DAVID F. OLLIS, WIM H. RULKENS, HARRY BRUNING. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms, En: Wat. Res. 1999, vol. 33, p. 669 -676.

K. NAKAMOTO. En: Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3rd ed.; Wiley Interscience: New York, USA, 1978, p 233.

K. QI, J. XIN, W. DAOUD, C. LEUNG. Functionalizing Polyester Fiber with a self-cleaning Property using anatase TiO₂ and Low-Temperature Plasma Treatment. En: International Journal of Applied Ceramic Technology. 2007, vol. 4, no. 6, p. 554-563.

K. QI, WALID A. DAOUD, JOHN H. XIN, C. L. MAK, WAISZE TANGA, W. P. CHEUNG. Self-cleaning cotton. En: J. Mater. Chem. 2006, vol. 16, p. 4567-4574.

K. TENNAKONE, C.T.K. TILAKARATNE, I.R.M. KOTTEGODA. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. En: J. Photochem. Photobiol., A. 1995, vol. 87, p. 177–179.

K. VENKATA SUBBA RAO, MACHIRAJU SUBRAHMANYAM, PIERRE BOULE. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. En: Appl. Catal., B. 2004, vol. 49, p. 239–249.

K.T. MEILERT, D. LAUB, J. KIWI. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. En: J. Molecular Catal. A. 2005, vol. 237, p. 101-108.

L. FRAS, L.-S. JOHANSSON, P. STENIUS, J. LAINE, K. STANA-KLEINSCHEK, V. RIBITSCH. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. En: Colloids Surf., A. 2005, vol. 260, p. 101–108.

L.L.P. LIM, R.J. LYNCH, S-I. IN. Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures. En: Appl. Catal., A. 2009, vol. 365, p. 214-221.

L. JOHANSSON, J.M. CAMPBELL, K. KOLJONEN, P. STENIUS. Evaluation of surface lignin on cellulose fibers with XPS, En: Appl. Surf. Sci. 1999, vol. 144, no. 145, p. 92–95.

L. WENHUA, L. HONG, C. SAO'AN, Z. JIANQING, C. CHUNAN. Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2000, vol. 131, p. 125–132.

LI, Y. XING, X. DING. SILICA xerogel coating on the surface of natural and synthetic fabrics. En: Surf. Coat. Technol. 2008, vol. 202, No. 19, p. 4721–4727.

L. ZHOU, S. YAN, B. TIAN, J. ZHANG, M. ANPO. Preparation of TiO₂–SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate. En: Mater. Lett. 2006, vol. 60, p. 396–399.

M. HOUMARD, D. RIASSETTO, F. ROUSSEL, A. BOURGEOIS, G. BERTHOME, J.C. JOUD, M. LANGLET. Morphology and natural wettability properties of sol–gel derived TiO₂–SiO₂ composite thin films. En: Appl. Surf. Sci. 2007, vol. 254, p. 1405–1414.

M. I. MEJÍA, J. M. MARÍN, G. RESTREPO, L. A. RIOS, C. PULGARÍN, J. KIWI. Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. En: Appl. Catal., B. 2010, vol. 94, p. 166-172.

M. MONTAZER, E. PAKDEL. Reducing Photoyellowing of Wool Using Nano TiO₂. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2010, vol. 86, p. 255-260.

M. R. DHANANJEYAN, E. MIELCZARSKI, K. R. THAMPI, PH. BUFFAT, M. BENSIMON, A. KULIK, J. MIELCZARSKI, J. KIWI. Photodynamics and surface characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ photocatalysts immobilized on modified polyethylene films. En: J. Phys. Chem. B. 2001, vol. 105, p. 12046-12055.

M. R. HOFFMANN, S. T. MARTIN, W. CHOI, D.W. BAHNEMANN. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. En: Chem. Rev. 1995, vol. 95, p. 69-96.

M.A. FARDAD. Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films. En: J. Mater. Sci. 2000, vol. 35, p. 1835–1841.

M.E. FABIYI, R.L. SKELTON. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2000, vol. 132, p. 121–128.

M.I. MEJÍA, J. MARÍN, G. RESTREPO, L.A. RIOS, C. PULGARÍN, J. KIWI. Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. En: Appl. Catal., B. 2010, vol. 94, p.166-172

M.I. MEJÍA, J.M. MARÍN, G. RESTREPO, C. PULGARÍN, E. MIELCZARSKI, J. MIELCZARSKI, Y. ARROYO, J.-C. LAVANCHY. Self-cleaning modified TiO₂-

cotton pretreated by UVC-light (185 nm) and RF-plasma in vacuum and also under atmospheric pressure. En: Appl. Catal., B. 2009, vol. 91, p. 481–488.

M.I. MEJÍA, J.M. MARÍN, G. RESTREPO, L.A. RIOS. Obtención de sistemas fotoactivos TiO₂/nylon soportados por métodos físicos inmersión–difusión. Scientia et Technica Año XIII 2007, vol 36, p. 97-101.

M.J. GENET, C.C. DUPONT-GILLAIN, P.G. ROUXHET. En: Medical Applications of Colloids. E. Matijevic. 2008, p. 177–308.

M. RADETIC. Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. En: J. Photochem. Photobiol., C. 2013, vol. 16, p. 62–76.

M. MONTAZER, E. P. ESFANDIAR. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. En: J. Photochem. Photobiol., B. 2011, vol. 12, p. 293–303.

M. HASANI, E. D. CRANSTON, G. WESTMAN, D. G. GRAY. Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals. En: Soft Matter. 2008, vol. 4, p. 2238–2244.

M. CHO, H. CHUNG, W. CHOI, J. YOON. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. En: Water Res. 2004, vol. 38, p. 1069–1077.

O. SEVEN, B. DINDAR, S. AYDEMIR, D. METIN, M. A. OZINEL, S. ICLI. Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2004, vol. 165, p. 103-107.

Ö. KESMEZ, E. BURUNKAYA, N. KIRAZ, H. E. ÇAMURLU, M. ASILTÜRK, E. ARPAÇ. Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO₂ coatings. En: J. Non-Cryst. Solids. 2011, vol. 357, p. 3130–3135.

P. A. CHARPENTIER, A. MAGUIRE, W. WAN. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose-based vascular prosthetic device. En: Appl. Surf. Sci. 2006, vol. 252, p. 6360–6367.

P. G. ROUXHET, M. J. GENET. XPS analysis of bio-organic systems. En: Surf. Interface Anal. 2011, vol. 43 p. 1453–1470.

P. FERNÁNDEZ IBÁÑEZ. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de agua. Universidad de Granada, Tesis doctoral, 2003.

R. DASTJERDI. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. En: Colloids Surf., B. 2010, vol. 79, p. 5-18.

R.D. JONES, H.B. JAMPANI, J.L. NEWMAN, A.S. LEE. Triclosan: a review of effectiveness and safety in health care settings. En: American Journal of Infection Control 2000, vol. 28, p. 184–196.

S. BEIL, H. HORN, A. WINDISCH, C. HILGERS, K. POCHNER. Photochemical functionalization of polymer surfaces for subsequent metallization. En: Surf. Coat. Technol. 1999, vol. 116, no.119, p. 1195–1203.

S. MALATO, P. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, M. MALDONADO, J. BLANCO. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. En: Catal. Today. 2009, vol. 147, p. 1–59.

S. PERMPOON, M. HOUMARD, D. RIASSETTO, L. RAPENNE, G. BERTHOMÉ, B. BAROUX, J.C. JOUD, M. LANGLET. Enhanced persistence of natural superhydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. En: Thin Solid Films. 2008, vol. 516, p. 957–966.

S. SULE S. UGUR, M. SARIISIK, A. HAKAN AKTAS. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics. En: Nanotechnology. 2010, vol. 21, p. 8.

S.H. LIM, S.M. HUDSON. Review of Chitosan and Its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as Textile Chemicals. En: J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 2003, vol. 43, no. 2, p. 223–269.

S.R. COLLINSON, W. THIELEMANS. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. En: Coord. Chem. Rev. 2010, vol. 254, p. 1854–1870.

S. KANECO, H. KATSUMATA, T. SUZUKI, K. OHTA. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution—kinetics, mineralization and reaction mechanism. En: Chem. Eng. J. 2006, vol. 125, p. 59–66.

S. K. PAPAGEORGIOU, E. P. KOUVELOU, E. P. FAVVAS, A. A. SAPALIDIS, G. E. ROMANOS, F. K. KATSAROS. Metal–carboxylate interactions in metal–alginate

complexes studied with FTIR spectroscopy. En: Carbohydr. Res. 2010, vol. 345, p. 469–473.

T. SAITO, I. SHIBATA, A. ISOGAI, N. SUGURI, N. SUMIKAWA. Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation, En: Carbohydr. Polym. 2005, vol. 61, p. 414–419.

T. Vigo. Antibacterial fiber treatment and disinfection. En: Textile Research Journal. 1981, vol. 51, p. 454-465.

T. YURANOVA, D. LAUB, J. KIWI. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. En: Catal. Today. 2007, vol. 122, p. 109–117.

T. YURANOVA, R. MOSTEO, J. BANDARA, D. LAUB, J. KIWI. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. En: J. Mol. Catal. 2006, vol. 244, p. 160–167.

U. DIEBOLD. The surface science of titanium dioxide. En: Surf. Sci. Rep. 2003, vol. 48, p. 53-229.

V. ALVAREZ, B. POLO. Funcionalizacion de textiles mediante la utilizacion de un espaciador para fijar TiO₂. Universidad Industrial de Santander. Trabajo de grado de ingeniería química, 2012.

W. DAOUD, J. XIN, YI-HE. Zhang. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. En: Surf. Sci. 2005, vol. 599, p. 69-75.

W.A. DAOUD, S.K. LEUNG, W.S. TUNG, J.H. XIN, K. CHEUK, K. QI. Self-Cleaning Keratins. En: Chem. Mater. 2008, vol. 20, p. 1242-1244.

W.S. TUNG, W.A. DAOUD. Photocatalytic self-cleaning keratins: A feasibility study. En: Acta Biomater. 2009, vol. 5, p. 50-56.

X. YANG, Y. WANG. Photocatalytic effect on plasmid DNA damage under different UV irradiation time. En: Building Environment. 2008, vol. 43, p. 253–257.

X. ZHANG, L. LEI. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO₂/AC photocatalysts. En: J. Hazard. Mater. 2008, vol. 153, p. 827–833.

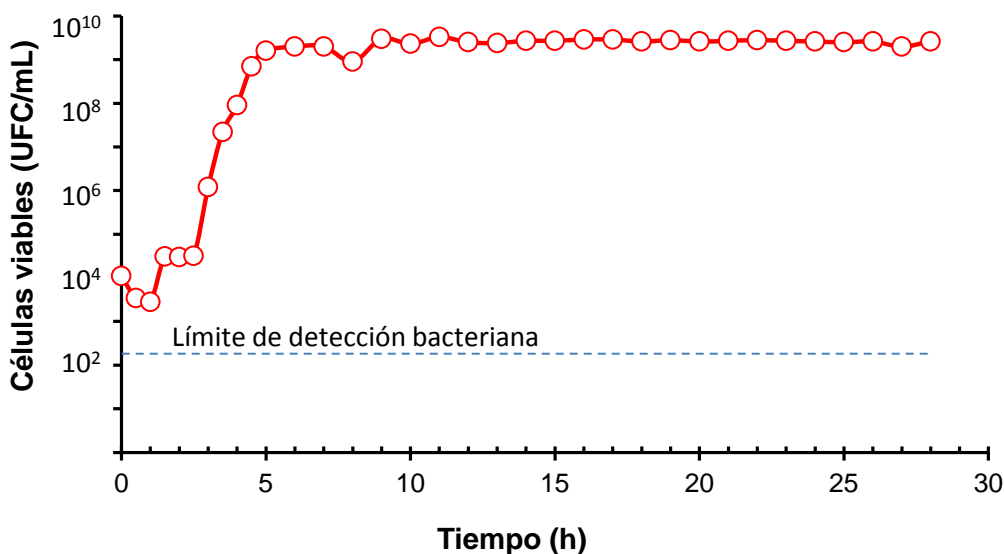
X. REN. Antimicrobial coating of an N-halamine biocidal monomer on cotton fibers via admicellar polymerization. En: Colloids Surf. A. 2008, vol. 317, no. 1–3, p. 711-716.

Y. GAO, R. CRANSTON. Recent advanced in antimicrobial treatments of textiles En: Textile Research Journal. 2008, vol. 78, no. 1, p. 60-72.

ANEXO 1

Pruebas preliminares: crecimiento bacteriano. En la Figura 25 se presenta la curva de crecimiento de la bacteria *E. coli* ATCC 11229, cultivada en medio nutritivo LB. Se observan tres zonas características: la fase de adaptación (0-2 h), la fase de crecimiento exponencial (2-5 h) y la fase estacionaria (posterior a 5 h). En estas fases el microorganismo presenta diferencias metabólicas que varían su resistencia frente a condiciones adversas como la luz UV, el estrés oxidativo, entre otras. Por ejemplo, en el transcurso de la fase estacionaria ocurre un agotamiento de nutrientes (C y N) que induce cambios en el microorganismo como aumento de su movilidad, remodelado de su envoltura celular y activación de mecanismos metabólicos de defensa que lo hacen menos vulnerable a procesos de oxidación .

Figura 25. Curva de crecimiento de *E. coli* ATCC 11229



Debido a que en este trabajo el microorganismo está sometido a condiciones de oxidación, es vital que su crecimiento se realice al menos hasta la fase

estacionaria (mayor a 6 h), donde puede ofrecer mayor resistencia a las pruebas y su comportamiento pueda ser reproducible. La resistencia del microorganismo está ligada con la reproducibilidad de los experimentos.