

OBTENCIÓN DE SISTEMAS FOTOACTIVOS TiO₂ / NYLON SOPORTADOS POR MÉTODOS FÍSICOS INMERSIÓN – DIFUSIÓN.

Obtaining of photoactive systems TiO₂ / Nylon supported by immersion-diffusion

RESUMEN

Sistemas fotoactivos TiO₂/Nylon fueron obtenidos empleando dos métodos físicos de inmersión – difusión y utilizando tiempos de inmersión de 11 y 24 horas. Se usaron telas de nylon 100% con diferentes pretratamientos para estudiar su efecto en las características morfológicas y estructurales del recubrimiento obtenido. Los sistemas producidos fueron caracterizados por inspección visual, SEM, análisis químico EDS y FTIR-ATR. Los resultados indican que todas las muestras presentan TiO₂ soportado, no obstante las características del recubrimiento varían según el método y el tiempo empleado, encontrándose que el recubrimiento obtenido por sol-gel a 11 horas presenta las mejores propiedades.

PALABRAS CLAVES: Método inmersión – difusión, Nylon, Recubrimiento de Fibras, Sistemas fotoactivos, TiO₂.

ABSTRACT

TiO₂/Nylon photoactive systems were obtained using two physical methods of immersion – diffusion and using two immersion times of 11 and 24 hours. Nylon fabrics (nylon 100%) with different pre-treatments were used to study their effect in the morphologic and the structural characteristics of the obtained coatings. The produced systems were characterized by visual inspection, SEM, chemical analysis EDS and FTIR-ATR. The results show supported TiO₂ in all the systems nevertheless their characteristics change according with the method and the time used. The coating obtained by sol-gel to 11 hours presents the best properties.

KEYWORDS: *Diffusion - immersion method, Fiber coating, Nylon, Photoactive systems, TiO₂.*

MARIA ISABEL MEJÍA

Ingeniera Química.
Estudiante Doctorado en Ingeniería
Universidad de Antioquia
mismeco@udea.edu.co

JUAN MIGUEL MARÍN

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor Asistente
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora Asociada
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

LUÍS ALBERTO RÍOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor Asociado
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

La Fotocatálisis Heterogénea (FH) empleando TiO₂ como sólido semiconductor, es una tecnología promisoría que ha venido siendo considerada como un método efectivo para eliminar contaminantes de corrientes líquidas y gaseosas. [1,2]

La FH es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, que normalmente es un semiconductor. En la región interfacial sólido-fluido (líquido o gas), tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.[2-4]

Un aspecto fundamental en la utilización de la FH para su aplicación, es la disposición del fotocatalizador en la corriente de contaminantes a tratar. Es así que para la mayoría de procesos el TiO₂ debe soportarse ó fijarse a algún material por métodos de soporte. En este sentido, en las últimas décadas se ha incrementado la preparación

de materiales con propiedades fotoactivas para su uso en procesos de eliminación de contaminantes y para el desarrollo de materiales autolimpiables, desodorizantes y antibacteriales activados fotoquímicamente, todo lo cual se ha convertido en objeto de intensos estudios proporcionando avances importantes en el área de la fotocatálisis [2-6].

Las fibras textiles han sido utilizadas en la preparación de materiales compuestos para fines autolimpiantes en la degradación de compuestos orgánicos con el fin, por ejemplo, de eliminar manchas mediante procesos simples de fotodegradación bajo irradiación solar a condiciones ambientales [7-11].

Existen diferentes métodos, tanto físicos como químicos, para el soporte del TiO₂ sobre fibras textiles, que buscan una mejor interacción entre la fase fotoactiva y la fibra. El método de impregnación por inmersión (ó dip coating) [12-14], es un procedimiento físico en el cual el material de soporte es inmerso en la dispersión sol-gel que contiene el TiO₂. Una versión modificada de este

método, inmersión – difusión, consiste en la inmersión del material de soporte en la solución y la posterior transferencia del TiO_2 hacia la tela mediante difusión para así lograr la deposición del TiO_2 en la fibra.

En el presente estudio, se prepararon sistemas fotoactivos TiO_2 /Nylon mediante la impregnación del TiO_2 sobre la fibra por el método físico inmersión–difusión tanto vía sol-gel como a través del uso de un agente ligante como lo es la silicona, empleando tiempos de inmersión de 11 y 24 horas.

Los materiales obtenidos han sido caracterizados por inspección visual, Microscopía Electrónica de Barrido, SEM, análisis químico por Energías Dispersivas de Rayos X, EDS, y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier – Reflectancia Total Atenuada, FTIR-ATR.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En este estudio dos tipos de telas de nylon 100% fueron empleadas como material de soporte del TiO_2 . El primer tipo de tela, NC, corresponde a una fibra de nylon que no ha sido sometida al proceso de acabado o terminación que tiene como funciones principales proporcionarle lubricidad a la superficie y dar cohesión al hilado [15]. El segundo tipo, NT, corresponde a una fibra de nylon que ha sido sometida a un extensivo proceso de acabado. Ambos tipos de tela fueron hiladas en tejido de punto y han sido proporcionadas por una industria textilera local.

2.2 Impregnación de las telas

2.2.1 Método sol-gel. En la preparación del sol-gel se emplearon como precursores tetraetilo ortosilicato (TEOS), agua destilada, isopropanol (ISO), y HCl 3M. Al mezclarlos, se inicia la hidrólisis del TEOS induciendo la sustitución de grupos OR por grupos silanol Si-OH, especies químicas que pueden reaccionar entre ellas formando enlaces siloxano Si-O-Si, que permiten la creación de redes tridimensionales conteniendo en sus poros isopropanol remanente y parte del etanol formado en el proceso [8]. El anterior proceso dura 24 horas y posteriormente se adiciona TiO_2 comercial, Degussa P-25, el cual se introduce en los poros de la red, y se realiza la inmersión de las telas de nylon 100% en los geles, dejándolas en agitación por un tiempo de 11 y 24 horas, para permitir que ocurra la difusión del TiO_2 hacia la tela. El área de las telas soportadas es de 9 cm^2 .

Las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ e ISO/TEOS utilizadas para las impregnaciones fueron de 2 y 2.5 respectivamente. Las muestras ya impregnadas fueron lavadas y secadas en estufa a 100°C durante 1 hora.

2.2.2 Método del agente ligante. Se empleó silicona como agente ligante, y los reactivos diclorometano y TiO_2 comercial, Degussa P-25. En una primera etapa y bajo continua agitación, se diluye la silicona en el diclorometano y luego se adiciona el TiO_2 , obteniéndose así una suspensión. La inmersión de las telas de nylon se hace sobre la suspensión generada, empleando tiempos de agitación de 11 y 24 horas, dando así la oportunidad al TiO_2 de difundirse y depositarse sobre la fibra.

Para las impregnaciones se utilizaron 1.2% de silicona, 5% de TiO_2 y 50 ml de diclorometano. Las muestras ya impregnadas fueron lavadas y secadas en estufa a 100°C durante 1 hora.

2.3 Caracterización de las muestras

Se realizó inspección visual para determinar diferencias en color y textura, observables a simple vista y evidenciables a través de registro fotográfico.

Para la caracterización de las muestras por SEM y EDS se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910LV, con detector de electrones secundarios y retroproyectados. La superficie cubierta con TiO_2 fue evaluada usando análisis de imagen. Para el análisis químico de la fibra se utilizó un detector de rayos X tipo EDS (análisis por dispersión de energía)

Para el análisis FTIR-ATR se utilizó un espectrómetro IRPrestige-21 /FTIR-8400S con dispositivo de reflectancia total atenuada. Los espectros fueron obtenidos en el rango de $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Inspección visual

La inspección visual de las muestras soportadas por los métodos sol-gel y agente ligante, mostró que las telas NC y NT, impregnadas por el método de agente ligante, presentan un color más amarillento a diferencia de aquellas obtenidas por el método sol-gel donde las telas quedan blancas. Este comportamiento en las telas de nylon se presenta para ambos tiempos de impregnación, Figura 1.

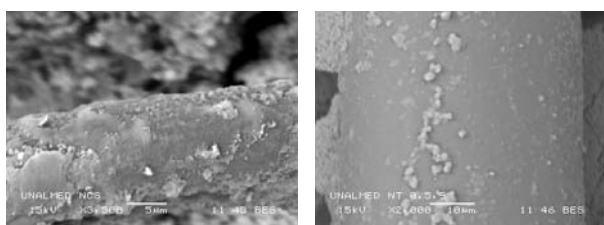


Figura 1. Telas nylon terminada, NT, impregnadas por método ligante (izquierda) y sol-gel (derecha)

3.2 Microscopía electrónica de barrido

3.2.1 Impregnación por inmersión-difusión a 24 horas

Las imágenes SEM muestran que las telas soportadas por el método del agente ligante presentan capas superficiales de TiO_2 porosas, poco uniformes, de espesores diferentes y con aspecto resquebrajado, Figura 2a.



a)

b)

Figura 2. Imágenes SEM de fibras impregnadas a 24 horas a) agente ligante y b) sol-gel

Aunque las características anteriores son similares a ambos tipos de tela, en la tela tipo NC hay algunos sectores en los cuales la capa de TiO_2 aparece levantada, e incluso desprendida, Figura 3a; contrario a lo observado para la tela tipo NT, en la que la capa aparece mejor adherida. Figura 3b. La aparición de esta capa es debida a la presencia de la silicona, cuya función es servir de material adherente o agente ligante entre el TiO_2 y la tela.

De otra parte, en las telas impregnadas por el método sol-gel, se observa un recubrimiento superficial delgado y homogéneo, con algunos sitios de nucleación de TiO_2 , Figura 2b, y en los que es posible distinguir los diferentes hilos que conforman la tela, unidos por el TiO_2 que ha quedado atrapado entre ellos, especialmente en las fibras más internas, Figuras 3d y 3e.

Aun cuando algunas zonas de las fibras tienen recubrimientos de mayor espesor, éstos siguen presentando un aspecto homogéneo y sin resquebrajaduras.

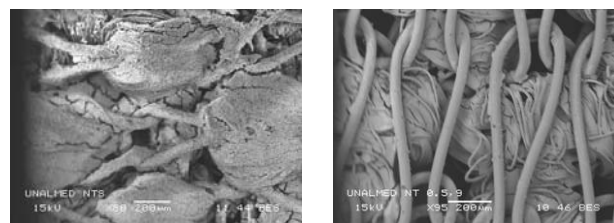
3.2.2 Impregnación por inmersión-difusión a 11 horas

Las imágenes SEM para las telas NC y NT impregnadas a 11 horas por el método del agente ligante, muestran la presencia de capas superficiales de TiO_2 gruesas y porosas iguales a las observadas a 24 horas. De igual forma, los recubrimientos presentan fracturas y en algunos sectores de la tela, se presenta el levantamiento y caída de los mismos. En cuanto a los hilos que conforman la tela, se observa que el recubrimiento es poco uniforme y en general se tiene la presencia de capas de diferente espesor y aglomeraciones de TiO_2 .



a) NC método agente ligante

d) NC método sol-gel



b) NT método agente ligante

e) NT método sol-gel

Figura 3. Imágenes SEM de fibras impregnadas a 24 horas por el método del agente ligante y por el método sol-gel

Por el contrario, en las telas impregnadas por el método sol-gel, se encuentra un recubrimiento delgado superficial que permite distinguir los diferentes hilos que conforman la tela, además estos quedan unidos por el TiO_2 que está atrapado entre ellos, especialmente en las fibras más internas, Figuras 4a y 4d. Por otro lado, al analizar los recubrimientos obtenidos en cada filamento se encuentra que por el método sol-gel y a un tiempo de impregnación de 11 horas, estos recubrimientos son más continuos y uniformes comparados con los recubrimientos obtenidos por sol-gel a 24 horas. Estos recubrimientos presentan algunos sitios de nucleación de TiO_2 de tamaño pequeño, pero en general la capa obtenida es uniforme, Figuras 4b, 4c, 4e y 4f.

De acuerdo a lo anterior, las telas impregnadas por el método sol-gel tanto a 24 horas como a 11 horas, presentan recubrimientos mucho más homogéneos que los obtenidos por el método del agente ligante. Es evidente también que los recubrimientos obtenidos sobre la tela tipo NT presentan una mayor estabilidad.

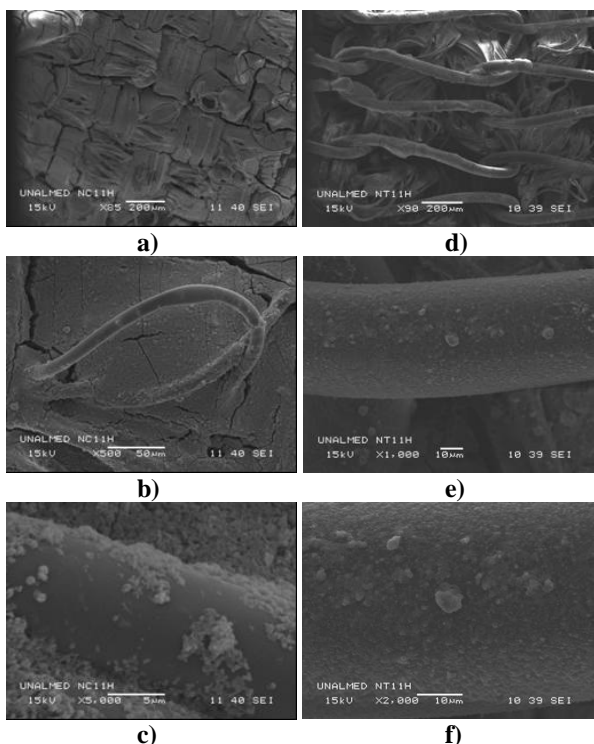


Figura 4. Imágenes SEM de las telas NC (imágenes a - c) y NT (imágenes d - f) impregnadas a 11 horas por el método sol-gel.

3.3 Análisis EDS

Los análisis EDS indican que por ambos métodos el TiO₂ queda soportado sobre los dos tipos de tela. En el caso de las muestras impregnadas por el método sol-gel, la cantidad de TiO₂ presente en las telas impregnadas a 24 horas es aproximadamente del 11% y 0.78% atómico de Ti para NC y NT respectivamente. Para las impregnaciones a 11 horas los porcentajes son de 5.2% y 1.6% atómico de Ti para NC y NT respectivamente.

También todos los análisis de EDS evidencian la presencia de carbono y gran cantidad de oxígeno, lo cual es coherente con la composición de las telas de poliéster, las cuales están constituidas en su estructura molecular por cadenas carbonadas unidas a oxígenos, además del oxígeno proveniente del TiO₂. Asimismo, en los análisis de EDS se observa la presencia de Si que es debido al precursor tetraetilo ortosilicato (TEOS)

En los sistemas soportados por el método del agente ligante se tiene que la cantidad de TiO₂ soportado en las muestras impregnadas a 24 horas es de 8% y 3.5% atómico de Ti para NC y NT, respectivamente, y 0.89% y 0.18% atómico de Ti para NC y NT, respectivamente, para las impregnaciones a 11 horas. Igualmente se tiene la presencia de carbono y gran cantidad de oxígeno.

En la figura 5 se presentan los resultados de EDS para la tela NT y NC impregnadas a 11 horas por el método sol-gel.

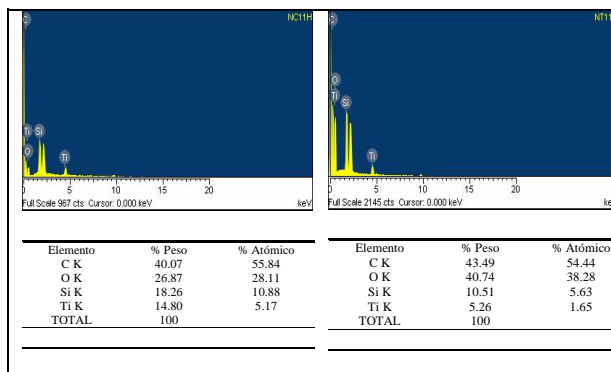


Figura 5. Resultados EDS para sistemas fotoactivos TiO₂ / NC (izquierda) y TiO₂ / NT (derecha) preparados por sol-gel a 11 horas de inmersión-difusión.

3.4 FTIR-ATR

Al analizar los espectros de FTIR-ATR, Figura 6, se encuentra que todas las telas presentan la banda característica del TiO₂ a 634 cm⁻¹. Esto permite confirmar que en todas las muestras se está logrando el soporte del TiO₂. Adicionalmente, se observa la presencia de las bandas características del nylon en sus dos presentaciones NC y NT.

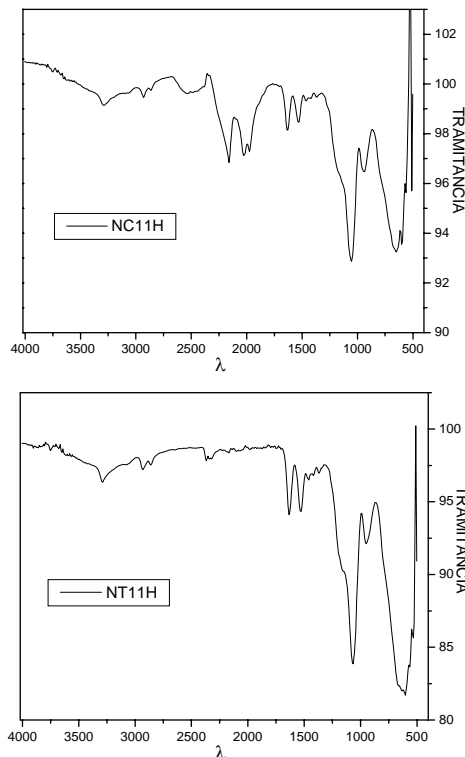


Figura 6. Espectros FTIR-ATR para los materiales TiO₂/NC (arriba) y TiO₂/NT (abajo) preparados por sol-gel a 11 horas.

4. CONCLUSIONES

Los métodos implementados permitieron el soporte de TiO₂ sobre las telas, obteniéndose mejores características en los recubrimientos preparados por el método sol-gel y sobre telas tipo NT, esto es color, homogeneidad del recubrimiento, capas delgadas y más firmemente adheridas a las telas.

Los procesos de inmersión-difusión incorporados a la preparación de los materiales, facilitan el desplazamiento del TiO₂ hacia lugares más internos de las fibras, lo que conduce a una mayor fortaleza en la adherencia de las capas formadas y mejores propiedades mecánicas; no obstante esto no necesariamente garantiza el desarrollo de las propiedades fotoactivas buscadas en este tipo de sistemas mixtos.

Se encontró una gran dependencia de la cantidad de TiO₂ que ha quedado soportado en las telas, no sólo con el método de preparación sino también con el tiempo de impregnación y el tipo de tela empleada. En general, los mayores porcentajes de dióxido de titanio se depositaron sobre las telas tipo NC aun cuando no todas las capas formadas presentaron las mejores características. La sinergia existente entre las variables mencionadas, rige el control que sobre ellas será necesario de tal forma que se induzca a un comportamiento fotoactivo en estos materiales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Yu, H. Yu, C. H. Ao, S. C. Lee, J. C. Yu, W. Ho, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 273 – 280, 2006.
- [2] Y. Paz, "Preferential photodegradation – why and how?," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, pp. 774–787, 2006.
- [3] A. Fujishima, X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, pp. 750–760, 2006.
- [4] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, "Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods," *Catalysis Communications*, vol. 7, pp. 427–431, 2006.
- [5] K. Shimizua, H. Imaia, H. Hirashima, K. Tsukuma, "Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions," *Thin Solid Films*, vol. 351, pp. 220-224, 1999.
- [6] B. Herbig, P. Löbmann, "TiO₂ photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition," *J. of Photochem. and Photob. A: Chemistry*, vol. 163, pp. 359, 2004.
- [7] C. F. Granda Ramírez, B. A. Llano Agudelo, G. M. Restrepo Vásquez, J. M. Marín Sepúlveda, L. A. Ríos, L. P. Castro Rodríguez, L. E. Monsalve Amaya, L. M. Hincapié, "Degradación de 4-clorofenol en fase líquida por medio de fotocatalisis con TiO₂ soportado sobre vidrio borosilicato," in *Proc. 2004 XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, pp. 56 – 59.
- [8] H. Schmidt, M. Mennig. Wet Coating Technologies for Glass. Acceso Mayo 2006. <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [9] Photocatalytic Materials Inc. How to produce photocatalyst. Acceso Mayo 2006. <http://www.photocatalyst.co.jp/e/tukuru/tukuru.htm>.
- [10] A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, " Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature," *J. of Photochem. and Photob. A: Chemistry*, vol. 172, pp. 27–34, 2005.
- [11] K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi, "Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers," *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*, vol. 237, pp. 101–108, 2005.
- [12] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, "Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating," *J. of Mol. Catalysis A: Chemical*, vol. 244, pp. 160–167, 2006.
- [13] T. Yuranova, A. G. Rincon, A. Bozzi, S. Parra, C. Pulgarin, P. Albers, J. Kiwi, "Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver," *J. of Photochem. and Photob. A: Chemistry*, vol. 161, pp. 27–34, 2003.
- [14] A. Bozzi, T. Yuranova, I. Guasaquillo, D. Laub, J. Kiwi, "Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation," *J. of Photochem. and Photob. A: Chemistry*, vol. 174, pp. 156–164, 2005.
- [15] Producción de fibras e hilos de Nylon-6 y Nylon-66. Acceso Junio 2006. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/nylon/pr> oduccion.