

Uso de Nanopartículas de Plata para el Desarrollo de Textiles Funcionales

Juárez Torres, José Angel
angel.juareztorres@correo.buap.mx

Ruiz Chávez , Nancy Roxana
nroxana.ruiz@correo.buap.mx

Águila López, Josefina
jaguila2000@alumno.ipn.mx

Herrera Pérez, José Luis
jherrera@ipn.mx

Sánchez Ramírez, José Francisco
jose.sanchezram@correo.buap.mx

Instituto Politécnico Nacional (México)

Fecha de recepción: 30/08/2021

Fecha de aprobación COINI: 21/10/2021³

Fecha de aprobación RIII: 13/01/2022

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados de la preparación de nanotextiles funcionales de algodón conteniendo nanopartículas de plata (NPs Ag) con diferentes tamaños. La incorporación de las nanopartículas se realizó usando la síntesis de reducción química in-situ; dentro de los resultados se desarrolló la propiedad superhidrofóbica en tela de algodón en función de diferentes tamaños de nanopartículas y con la modificación superficial con hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS). Utilizando tres agentes químicos reductores como: ácido ascórbico, borohidruro de sodio y al citrato de sodio; fue posible la variación del tamaño nanométrico de las partículas de plata sobre la tela de algodón. La formación y propiedades del nanotextil fueron verificadas utilizando diferentes técnicas de caracterización: espectroscopia UV-Vis y difracción de rayos-X. La propiedad superhidrofóbica fue verificada utilizando medidas del ángulo de contacto con el software ImageJ.

Palabras Claves: Nanotextiles, nanopartículas de plata, superhidrofobicidad

³ **Primer Premio;** categoría “Innovación, Gestión de Productos, Emprendedorismo e Ingeniería Industrial”; XIV COINI (Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2021)

Use of Silver Nanoparticles for the Development of Functional Textiles

ABSTRACT

In this research work the results of the preparation functional cotton nanotextiles containing silver nanoparticles (NPs Ag) with different sizes are presented. The incorporation of nanoparticles was reached using in-situ chemical reduction synthesis; within the results the superhydrophobic property was developed, on cotton fabric, as a function of different sizes of nanoparticles and with the surface modification with Hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS). Using three reducing chemical agents as: ascorbic acid, sodium borohydride, and sodium citrate; it was possible to vary the nanometric size NPs Ag on the cotton fabric. The formation and nanotextiles properties were verified using different characterization techniques: UV-Vis spectroscopy and X-ray diffraction. The superhydrophobic property was verified using contact angle measurement with ImageJ software.

Keywords: Nanotextiles, Silver nanoparticles, superhydrophobicity

Uso de nanopartículas de prata para o desenvolvimento de têxteis funcionais

RESUMO

Neste trabalho de pesquisa são apresentados os resultados da preparação de nanotêxteis funcionais de algodão contendo nanopartículas de prata (NPs Ag) com diferentes tamanhos. A incorporação das nanopartículas foi realizada por meio de síntese de redução química in-situ; Dentro dos resultados, a propriedade superhidrofóbica foi desenvolvida no tecido de algodão em função de diferentes tamanhos de nanopartículas e com a modificação de superfície com hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS). Usando três agentes redutores químicos, tais como: ácido ascórbico, borohidreto de sódio e citrato de sódio; a variação do tamanho nanométrico das partículas de prata no tecido de algodão foi possível. A formação e as propriedades do nanotêxtil foram verificadas usando diferentes técnicas de caracterização: espectroscopia UV-Vis e difração de raios-X. A propriedade superhidrofóbica foi verificada usando medidas do ângulo de contato com o software ImageJ

Palavras chave: Nanotêxteis, nanopartículas de prata, superhidrofobicidade

1. INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que el desarrollo de industria textil depende de la investigación, innovación e implementación de tecnologías que permitan crear nuevos materiales textiles con propiedades de funcionalidad para satisfacer un mayor número de actividades que no serían posibles obtener con los textiles convencionales.

Los nanoacabados son un nuevo concepto que esta recientemente acaparando la atención dentro del área del sector textil, ya que mediante la incorporación de nanopartículas está siendo posible generar telas con una variedad de propiedades jamás imaginables [1] como es el incremento de su resistencia, telas anti-manchas y que no se arruguen, resistentes al fuego, que cambian de color (dependiendo las condiciones climáticas a las que sean expuestas), que eviten la formación de bacterias, que sean auto-limpiables, telas con propiedades de protección a los rayos UV y repelentes al agua [2].

Las nanopartículas definidas como entes cristalinos o amorfos con tamaños en la escala nanométrica y con formas irregulares hasta esféricas, son materiales que presentan nuevas y extraordinarias propiedades ópticas, estructurales, eléctricas y altos valores de área/volumen que están siendo aprovechadas para el desarrollo de telas textiles con nuevas propiedades de funcionalidad.

A nuestro conocimiento, no existe reporte alguno sobre el efecto del tamaño de nanopartícula de Ag en la propiedad superhidrofóbica de la tela de algodón, por lo que en este trabajo se presenta los resultados de la preparación de un nanotextil de algodón conteniendo nanopartículas de Ag con diferentes tamaños y con la modificación superficial con HDTMS. La propiedad superhidrofóbica del nanotextil es estudiada en función del tamaño de las nanopartículas metálicas.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1. Reactivos

Para la preparación de los nanotextiles conteniendo nanopartículas de plata (NPs-Ag) se utilizaron los siguientes reactivos; Hidróxido de Sodio (NaOH, al 99.0%), Peróxido de Hidrogeno (H₂O₂, al 99.0%), Silicato de Sodio (Na₂SiO₃), Carbonato de Sodio (Na₂CO₃), Abrillantador, Nitrato de Plata (AgNO₃, al 99.0%), Ácido Ascórbico (C₆H₈O₆, al 99.0%), Borohidruro de Sodio (NaBH₄, al 99.0%), Citrato de Sodio (Na₃C₆H₅O₇, al 99.0%), Hidróxido de Potasio (KOH, al 85%), Etanol (C₂H₅OH), Hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS, al 85%), y Ácido Acético Glacial (CH₃COOH, al 99.7%), todos adquiridos de Sigma Aldrich. Jabón neutro (Extran MA O₂, Merck) fue utilizado para el lavado de todo el equipo de laboratorio.

2.2. Equipo de caracterización

La formación de las nanopartículas de Ag fue monitoreada utilizando espectros de absorción óptica en el rango UV-Vis (200-400 nm) con un espectrofotómetro de barrido UV-Vis-NIR (Thermo Scientific, modelo Evolution 600). Un equipo de difracción de rayos-X Rigaku D/Max-C con radiación K α -Cu fue utilizado para la caracterización estructural de las nanopartículas de Ag.

3. PREPARACIÓN DEL NANOTEXTIL DE ALGODÓN CONTENIENDO NANOPARTICULAS DE PLATA CON DIFERENTES TAMAÑOS

3.1. Descrude y blanqueo.

Una tela cruda de algodón 100 % con una densidad superficial correspondiente a 175 g/m² para el tejido plano por urdimbre “Tafetan” y 200 g/m² para el tejido de punto “Single Jersey”, ambos tejidos fueron utilizados durante este trabajo. La tela adquirida fue primeramente acondicionada a través de un proceso de descrude para eliminar las impurezas naturales y adquiridas durante su procesamiento. Para el proceso de descrude se utilizó 1g de textil y fue tratado con una solución caliente (80-90 °C) de NaOH a una concentración (40 - 100 gr/l al 100%) con un tiempo de permanencia de 30 a 45 min, a fin de asegurar la eliminación completa de compuestos no deseados. Después de un proceso de lavado, la tela de algodón presentó buenas propiedades de absorbancia.

Para el blanqueo de la tela de algodón se utilizaron productos que por la reacción química liberen oxígeno; el peróxido de hidrógeno fue el elemento químico utilizado para esta tarea, el textil fue sumergido en una solución conteniendo H₂O₂ (2 gr/l) por un tiempo de 30 min a temperatura de 80 - 90 °C. La tela de algodón fue posteriormente lavada con jabón neutro, enjuagada con suficiente agua desionizada y sumergida en etanol todo a temperatura de 65°C y en agitación a 110 revoluciones por minuto (rpm) durante 5 min; para la eliminación de las impurezas restantes el textil fue tratado térmicamente a 70 °C durante 15 min.

3.2 Activación química de la superficie textil

Después del proceso de descrude, blanqueo y lavado las muestras textiles fueron activadas químicamente. En la Figura 1. Se ilustra el proceso de activación química del textil, la tela de algodón fue trata con hidróxido de potasio (1 M) a temperatura ambiente por 10 min bajo agitación moderada. Posteriormente, las muestras fueron lavadas varias veces con agua abundante para remover el exceso de KOH y obtener una superficie de “Celulosa-Potasio” (CP).

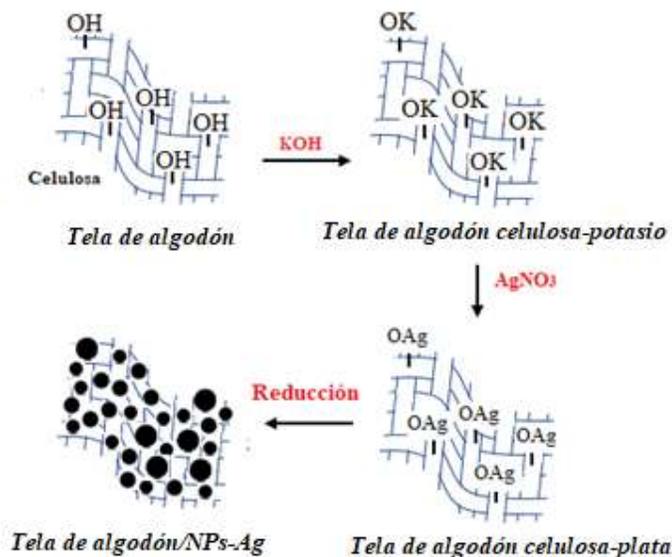


Figura 1 Ilustración esquemática de la síntesis in-situ de NPs- Ag sobre textil de algodón.

3.3 Síntesis In-situ de nanopartículas de plata sobre la tela de algodón

Una capa de iones de Ag fue formada primeramente sobre la tela de algodón a través de una reacción de intercambio iónico con una solución de AgNO_3 . Las muestras textiles CP fue sumergida en una solución acuosa de AgNO_3 (0.02 M) bajo agitación moderada por 30 min a temperatura ambiente para el intercambio de los iones potasio por los iones de Ag.

Al término del intercambio iónico, las muestras fueron enjuagadas varias veces con agua para eliminar exceso de reactantes y tratadas térmicamente a 90 °C por 45 min. Muestras de “Tela de Algodón Celulosa/Plata” fueron así obtenidas. Para la síntesis *in-situ* de las nanopartículas de Ag, la Tela de Algodón Celulosa/Plata fue sumergida en una solución reductora por 30 min con agitación moderada en un matraz de vidrio de 25 ml. La formación de las nanopartículas de plata fue observada de manera instantánea sobre la superficie del textil producto del proceso de nucleación y crecimiento [3,4].

Un cambio de color de blanco a amarillo-verdoso oscuro fue observado producto de la formación de partículas de Ag en la escala nanométrica. Al término de la formación de las nanopartículas, la tela de algodón conteniendo nanopartículas fue lavada con exceso de agua y sometida a un tratado térmico a 65 °C durante 60 min para asegurar el anclaje de las nanopartículas de Ag. Muestras denotadas como “Tela de Algodón/NPs-Ag” fueron obtenidas al término de esta etapa. En la Figura 1. Se representa de manera esquemática la síntesis *in-situ* de las NPs-Ag.

Para controlar el tamaño de las nanopartículas de Ag formadas *in-situ* sobre las fibras de algodón, soluciones conteniendo tres diferentes agentes reductores (0.01 M) fueron utilizadas: borohidruro de sodio (NaBH_4), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), respectivamente. Para el caso de la reducción con citrato de sodio, se utilizó una temperatura de 90 °C por 30 min bajo agitación moderada.

3.4 Modificación superficial de la tela de algodón conteniendo nanopartículas de Ag

Para disminuir la energía superficial de la tela de Algodón/Ag-NPs e incrementar el valor hidrofóbico del textil, las muestras de Algodón/NPs-Ag fueron tratadas con HDTMS. En este proceso, las muestras de la tela de algodón/NPs-Ag fueron inmersas en una solución alcohólica (1 % vol.) de HDTMS prehidrolizada.

La solución es agitada a 95 rpm durante 60 min a temperatura ambiente. Las muestras fueron lavadas con agua y etanol varias veces. Un tratamiento térmico a 90 °C por 30 min fue utilizado en las muestras para obtener finalmente un nanotextil conteniendo NPs-Ag.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para caracterizar la formación y tamaño nanométrico de las NPs-Ag [5] en el textil, espectros de absorción óptica fueron obtenidos después del proceso de la síntesis *in-situ*. Los nanotextiles conteniendo NPs-Ag fueron sacudidos suavemente en una solución ácida para separar las partículas de Ag de la superficie de las fibras textil, las partículas así obtenidas en la solución fueron dispersadas en 2.5 ml de H_2O . La dispersión coloidal de Ag obtenida fue caracterizada utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis. En la Figura 2. Se muestran los espectros de absorción de cada una de las dispersiones coloidales obtenidas de los correspondientes nanotextiles.

La Figura 2a. Corresponde al espectro de la muestra nanotextil obtenido con la reducción de NaBH_4 , en la Figura 2b. Pertenece al $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y por último en la Figura 2c. Es del $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Se pueden observar un máximo de absorción en 400, 403 y 406 nm, respectivamente. La posición de picos corresponde a la presencia de partículas de Ag con tamaños en la escala nanométrica. La variación de la posición de los picos es producto de la presencia de nanopartículas con diferentes tamaños. Partículas más pequeñas de Ag son observadas para longitudes de onda menores del máximo de absorción.

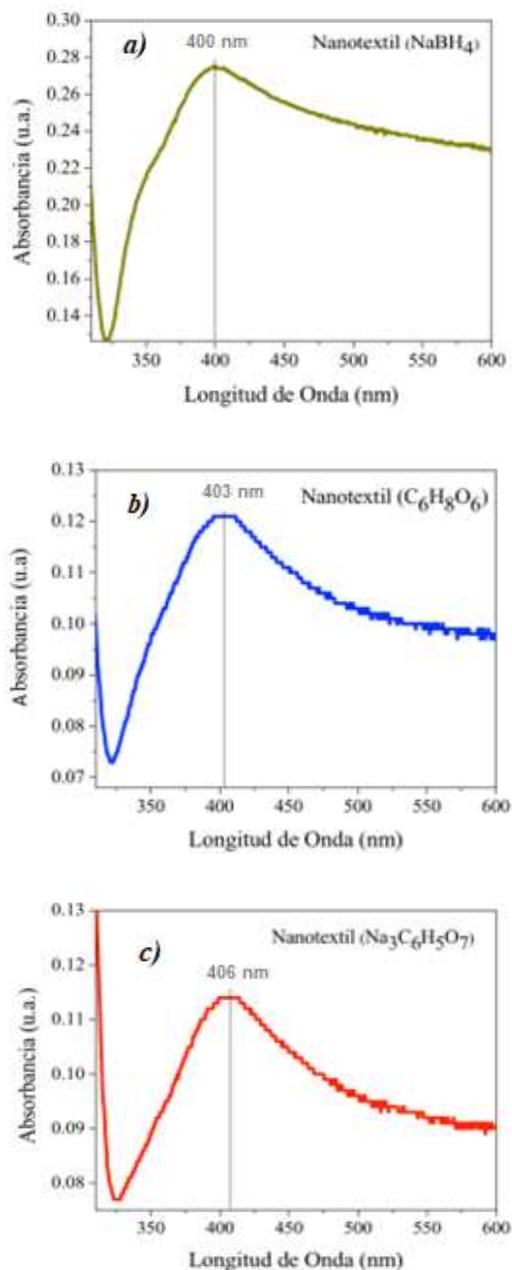


Figura 2 Espectro UV-Vis de NPs Ag utilizando como sistema reductor: a) NaBH_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y c) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, respectivamente.

Para corroborar el tamaño de las partículas de plata en la superficie del textil, así como la calidad cristalina de las misma, difractogramas de rayos-X de las muestras fueron obtenidos, ver Figura 3. Los difractogramas del nanotextil conteniendo NPs-Ag presentan señales que corresponden a picos localizados a 2θ en 38.1° , 44.3° , 64.5° y 77.5° correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) de una muestra de plata con estructura cristalina tipo cúbica.

Para predecir el tamaño nanométrico de las partículas de Ag, se utilizó la señal de difracción de rayos-X y la ecuación de Scherrer para el pico correspondiente al (111) de cada una de las muestras con diferente reductor. Los tamaños estimados de las NPs Ag fueron de 9.6 nm utilizando al NaBH_4 como sistema reductor, 12.7 nm utilizando al $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y 19.2 nm utilizando al $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Esta variación del tamaño es producto de los diferentes procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Ag con los diferentes tipos de reductores.

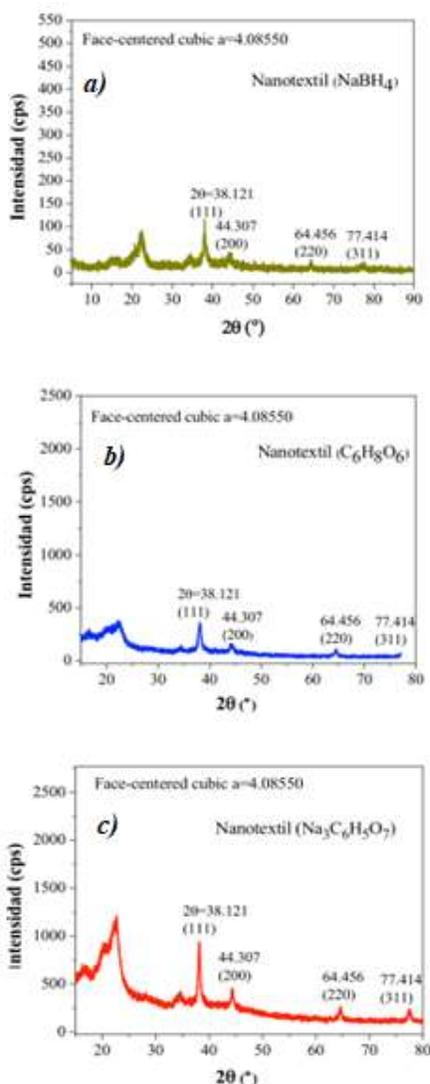


Figura 3 Difractogramas de rayos X del Nanotextil conteniendo NPs-Ag utilizando como sistema reductor: a) NaBH_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y c) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, respectivamente.

La propiedad superhidrofóbica del textil se desarrolló mediante la combinación de una nanorugosidad adquirida por la formación de las NPs-Ag [6,7] y la formación de un recubrimiento de HDTMS para tener una baja energía superficial sobre la superficie del sustrato de algodón, Figura 4. Esta combinación contribuye al incremento de la hidrofobicidad de la tela de algodón con ángulos de contacto mayores a 160° .

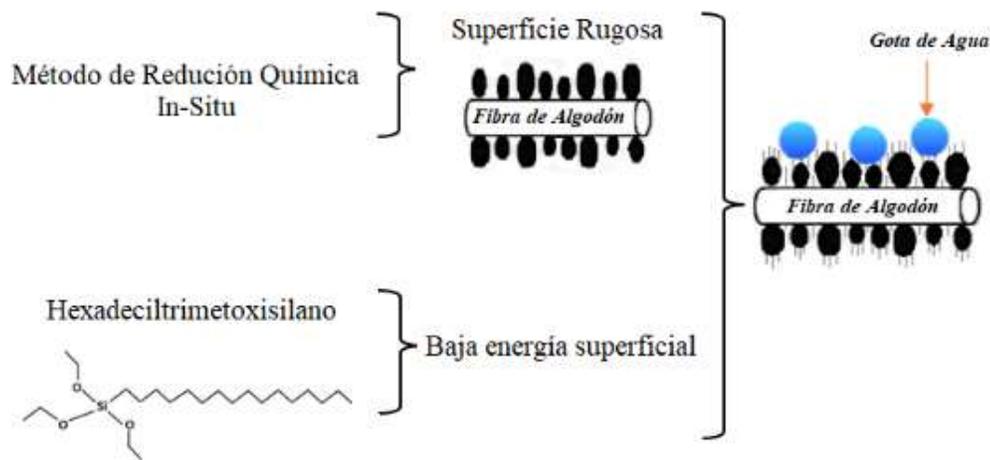


Figura 4 Combinación de nanorugosa más recubrimiento de la superficie del textil con HDTMS.

En la Figura 5. Se muestran imágenes fotográficas de la tela de algodón sin tratamiento y del nanotextil desarrollado utilizando al NaBH_4 como sistema reductor, es posible observar el color amarillo verdoso del nanotextil indicando la presencia de partículas de Ag en escala nanométrica. La presencia de las gotas esféricas de agua coloreadas sobre la superficie del nanotextil es producto de la propiedad superhidrofóbica desarrollada [4]; una mojabilidad del 100 % fue observada para el textil de algodón sin el nanoacabado. Similares resultados fueron obtenidos en los nanotextiles con los sistemas reductores de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

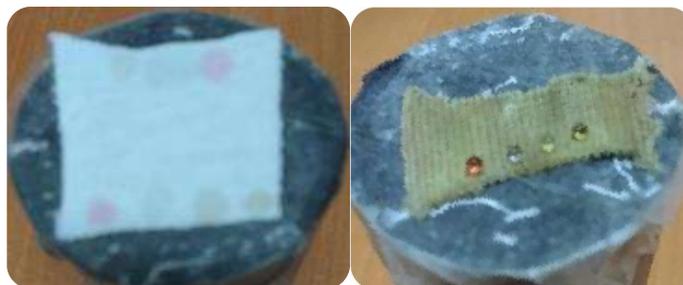


Figura 5 Sustrato textil sin tratamiento(izquierda) y nanotextil conteniendo NPs-Ag desarrollado (derecha).

La medición del ángulo de contacto es la manera de cuantificar las propiedades morfológicas y químicas de la superficie del nanotextil conteniendo NPs-Ag obtenido de manera práctica [8,9]. Para cuantificar el valor superhidrofóbico, se procedió a medir el ángulo de contacto de los correspondientes nanotextiles. Para tal efecto se depositó una gota de agua de $5\mu\text{L}$ sobre la superficie del textil funcionalizado. Posteriormente se obtuvieron las imágenes correspondientes con una cámara réflex digital marca NIKON de 24 megapíxeles.

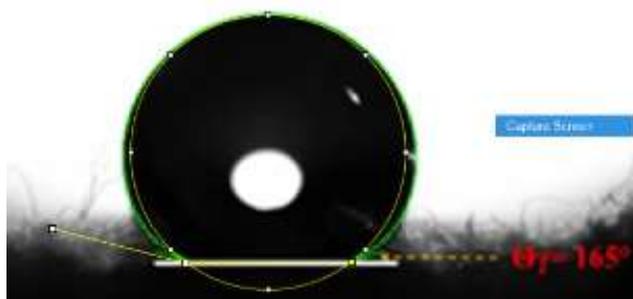


Figura 6 Micrografía del nanotextil conteniendo NPs-Ag, utilizada para cuantificar el ángulo de contacto con el software ImageJ.

Las imágenes obtenidas fueron procesadas con el software ImageJ para obtener la medida del ángulo de contacto, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 7. Incisos a, b, y c respectivamente.

Results NaBH_4					
File	Area	Mean	Min	Max	Angle
1	0	0	0	0	163.193
2	0	0	0	0	163.657
3	0	0	0	0	163.807
4	0	0	0	0	163.866
5	0	0	0	0	163.103

a)

Results $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$					
File	Area	Mean	Min	Max	Angle
1	0	0	0	0	162.953
2	0	0	0	0	162.871
3	0	0	0	0	162.536
4	0	0	0	0	162.251
5	0	0	0	0	162.396

b)

Results $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$					
File	Area	Mean	Min	Max	Angle
1	0	0	0	0	165.127
2	0	0	0	0	165.619
3	0	0	0	0	165.747
4	0	0	0	0	165.878
5	0	0	0	0	165.239

c)

Figura 7 Valores de la medición del ángulo de contacto del nanotextil conteniendo NPS-Ag utilizando como sistema reductor: a) borohidruro de Sodio, b) ácido ascórbico, c) citrato de sodio.

Los valores obtenidos, en las imágenes anteriores, muestran mediciones de ángulos de contacto mayores a 160° indicando que la propiedad de superhidrofóbica ha sido lograda. Mayor propiedad superhidrofóbica se desarrolló para el nanotextil conteniendo nanopartículas de Ag con tamaños más pequeños.

5. CONCLUSIONES

Se logró exitosamente la síntesis controlada In-Situ de NPs-Ag sobre fibras de algodón para el desarrollo de nuevos textiles funcionales (nanotextiles) con propiedades de superhidrofobicidad.

El tamaño nanométrico de las partículas de Ag fue controlado variando el tipo de reductor químico. Nanopartículas de Ag bien definidas con tamaños de 9.6 nm fueron sintetizadas sobre la tela de algodón utilizando al borohidruro de sodio como agente reductor, tamaños de 12.7 nm y 19.5 nm fueron obtenidas con ácido ascórbico y citrato de sodio, respectivamente.

Utilizando la espectroscopia de UV-Vis fue posible monitorear la existencia de las NPs-Ag a través de la presencia y posición de la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas con diferentes tamaños. La presencia y tamaño de NPs-Ag sobre la superficie de los textiles de Algodón fue corroborada mediante la técnica de Difracción de rayos-X.

Los nanotextiles mostraron excelentes propiedades de superhidrofóbilidad con ángulos de contacto superiores a 160 °. Mayores ángulos de contacto fueron obtenidos para nanotextiles conteniendo NPs-Ag con menores tamaño.

REFERENCIAS

- [1] Mather, R. R. (2001). Intelligent textiles. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 32, 36-41.
- [2] Coyle, S., Wu, Y., Lau, K., De Rossi, D., Wallace, G. & Diamond, D. (2007). Smart Nanotextiles: A Review of Materials and Applications. MRS Bulletin, 32(5), 4434-4442.
- [3] Khalil-Abad MS, Yazdanshenas ME (2010) Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. J Colloid Interface Sci 351(1): 293- 298.
- [4] El-Rafie, M.H., Shaheen, T. I., Mohamed, A. A., y Hebeish, A. (2012). Bio-synthesis and applications of silver nanoparticles onto cotton fabrics. Carbohydr Polym, 90(2), 915-920. doi:10.1016/j.carbpol.2012.06.020.
- [5] Daniel A. Cruz., Miriam C. Rodríguez., Juan M. López., Virginia M. Herrera., Alejandro G. Orive., Alberto H. Creus., (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. Av. cien. ing.: 3(2), 67-78.
- [6] Hua Bai, Lei Zhang, Dan Gu, Micrometer-sized spherulites as building blocks for lotus leaf-like superhydrophobic coatings, Applied Surface science, 10.1016/j.apsusc.2018.07.183, 459, (54-62), (2018).
- [7] Song, J., & Rojas, O. J. (2013). Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: a review. Nord. Pulp Pap. Res. J, 28(2), 216-238.
- [8] Lihui Xu, Wei Zhuang, Bi Xu, Zaisheng Cai, Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization, Applied Surface Science, Volume 257, Issue 13, 2011, Pages 5491-5498, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.116>.
- [9] Fernández Cañete Agustín. Estudio de la Hidrofobicidad y Autolimpieza en Materiales con Nanotratamientos Superficiales. Universidad Autónoma de Barcelona. 2013, 6-18 p