

Propiedad Bactericida de Telas de Algodón Impregnadas con Nanopartículas de Plata

Sandra Rojas, Victor H. Guerrero

Laboratorio de Nuevos Materiales
Departamento de Materiales
Escuela Politécnica Nacional
Quito, Ecuador
victor.guerrero@epn.edu.ec

Alexis Debut

Departamento de Ciencias de la Vida
Escuela Politécnica del Ejército
Sangolquí, Ecuador

Abstract– The aim of this study was to obtain silver nanoparticles by the polyol process by reducing silver nitrate with ethylene glycol at different temperatures and with different polyvinylpyrrolidone (PVP) amounts in order to control the growth of the particles. Nanoparticles of spherical shape with size between 15 and 30 nm were observed by transmission electronic microscopy (TEM). The nanoparticles obtained were deposited on cotton fabric by using the pad-dry-cure technique to analyze their bactericidal properties against Gram positive bacteria *Staphylococcus Aureus* 25923. Two types of cotton fabric of 0.130 kg/m² and 0.132 kg/m² were used. The tests showed that cotton fabric type 1 (0.130 kg/m²) with 20 ppm had better bactericidal properties due to the reduction of bacterial colonies in 99.94%.

Keywords-- silver nanoparticles, cotton fabric, bactericidal properties

Resumen– El objetivo de este estudio es el de obtener nanopartículas de plata por el método de poliol mediante la reducción de nitrato de plata con etilenglicol a diferentes temperaturas y cantidades de polivinilpirrolidona (PVP) con el fin de controlar el crecimiento de las partículas. Nanopartículas de forma esférica entre 15 y 30 nm fueron observadas con ayuda de un microscopio electrónico de transmisión (MET). Posteriormente, las nanopartículas obtenidas fueron depositadas sobre telas de algodón mediante la técnica de rodillo, secado y curado para analizar con ello las propiedades bactericidas adquiridas por la tela al someterla a la acción de la bacteria Gram positiva *Staphylococcus Aureus* 25923. Dos tipos de tela de algodón de 0.130 kg/m² y 0.132 kg/m² se usaron para este fin. Los resultados mostraron que la tela de algodón tipo 1 correspondiente a 0.130 kg/m² y con 20 ppm presentó mejores propiedades bactericidas debido a la reducción de las colonias bacterianas en un 99.94 %.

Palabras clave-- nanopartículas de plata, tela de algodón, propiedades bactericidas

I. INTRODUCCIÓN

El interés en la obtención de material nanoparticulado ha experimentado un gran avance en los últimos años debido a las diferentes aplicaciones que se les ha dado en campos como la electrónica, química, medicina entre otros [1]. Una de estas aplicaciones que promete tener un uso muy beneficioso es el

de tejidos inteligentes, aquellos que cuenten con nanopartículas que permitan mejorar su resistencia a las arrugas e incluso les proporciona propiedades bactericidas y protección ultravioleta [2].

Si bien en la actualidad existen algunos metales y óxidos metálicos que presentan buenas propiedades antibacterianas, la plata sigue siendo uno de los más estudiados debido a sus excepcionales propiedades, además de su característica más importante que es la de ser oligodinámica, lo que significa que proporciona propiedades antibacterianas a concentraciones muy bajas [3]. Esto se puede evidenciar en el trabajo presentado por Lee y Jeong en el que se indica que con el uso de concentraciones de 10, 20 y 30 ppm de nanopartículas de plata impregnadas en tela de algodón, se pudo reducir el número de colonias de bacterias en un 99.99 % al ser comparadas con muestras de tela de algodón sin tratamiento [4].

El tamaño así como también la morfología de las nanopartículas resulta ser de gran importancia pues son las que permiten mejorar las propiedades de las mismas a nivel nanométrico. Por lo tanto, el método de síntesis de las nanopartículas debe ser bien escogido ya que de este dependerán las características que adquiera el nuevo material. Existen diferentes métodos de obtención de nanopartículas metálicas tanto físicos como químicos, pero se ha demostrado que estos últimos presentan ventajas pues permiten tener un mejor control sobre la reacción y con ello sobre el tamaño y forma de las mismas [5]. Dentro de los métodos químicos se encuentra el conocido como poliol que utiliza nitrato de plata como precursor y etilenglicol como agente reductor. Este método fue utilizado por Morales y colaboradores con el que obtuvieron nanopartículas comprendidas entre 20 y 40 nm de forma esférica [6].

La aplicación que se le desea dar a las nanopartículas de plata es la de incorporarlas en tela de algodón. Esto debido principalmente a que la misma está formada por fibras naturales por lo que tiene mayor susceptibilidad a ser atacada por microorganismos, lo cual desencadena en su proliferación y debido a la cercanía que tiene la tela con el cuerpo humano permite la transferencia de enfermedades, infecciones e incluso el incremento del mal olor corporal [7].

Por todo lo mencionado anteriormente mediante este estudio se planteó la posibilidad de obtener un producto textil con propiedades bactericidas. Para ello como primer paso se obtuvieron nanopartículas de plata con el diámetro efectivo más pequeño, el mismo que fue seleccionado luego de realizar nueve ensayos a diferentes condiciones. Estas nanopartículas a su vez fueron incorporadas en tela de algodón, la misma que posteriormente fue expuesta a la bacteria Gram positiva *Staphylococcus Aureus* 25923, con el fin de determinar su capacidad bactericida.

II. EXPERIMENTAL

A. Síntesis

Se utilizó nitrato de plata (AgNO_3), polivinilpirrolidona (PVP) como agente surfactante y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) con el fin de obtener nanopartículas de plata. El proceso inició con el calentamiento de la solución conformada por PVP y etilenglicol a $100\text{ }^\circ\text{C}$, $120\text{ }^\circ\text{C}$ y $140\text{ }^\circ\text{C}$ considerando relaciones de PVP/ AgNO_3 de 0.00, 0.25 y 0.50 (% m/m). Una vez alcanzada la temperatura en se añadió 10 ml de una solución de nitrato de plata y etilenglicol 0.2 mol/l y se dejó reaccionar por un minuto.

Posteriormente, se realizaron lavados de la muestra con acetona mediante centrifugación con el fin de lograr la precipitación de las nanopartículas. Lo que se buscó con este procedimiento era determinar la influencia tanto de la temperatura como la cantidad de PVP añadida sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas. Por lo tanto, se realizaron nueve ensayos combinando estos dos factores.

B. Caracterización de las nanopartículas

Para la caracterización se utilizó el equipo de dispersión de luz láser (DLS) Brookhaven 90 plus que permitió determinar el tamaño de partícula así como su dispersión. Adicionalmente, se utilizó el microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca FEI Tecnai G2 Spirit Twin para establecer la morfología de las nanopartículas. Finalmente, se utilizó el espectrofotómetro de luz visible Thermo Scientific™ GENESYST™ 10S para confirmar la presencia de nanopartículas de plata de forma esférica según su pico característico de longitud de onda, el rango utilizado fue de 300 a 800 nm.

C. Impregnación de nanopartículas de plata sobre tela de algodón

Diferentes muestras de tela de algodón de 4.5 cm de diámetro fueron tratadas con soluciones de nanopartículas de plata de concentraciones 10 y 20 ppm. Para ello se sumergió las telas por separado en cada una de las soluciones mencionadas por un periodo de 10 minutos, posteriormente se retiró el exceso de solución de las muestras de tela y se las sometió a un proceso de secado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 minutos.

Finalmente se llevó las muestras a un curado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 minutos.

D. Capacidad Bactericida

La capacidad bactericida de las telas de algodón se pudo evaluar de manera cuantitativa mediante el uso de la bacteria Gram positiva *Staphylococcus Aureus* 25923. Para ello se utilizó 2 ml del caldo de cultivo que contenía la bacteria y se la diluyó en 200 ml de agua peptonada constituyendo la dilución 10^{-2} , luego se colocó 1 ml de esta nueva solución en las muestras de tela por separado. A continuación se agregó 9 ml de agua esterilizada sobre cada muestra. Después de unos minutos de agitación se trasvasó a un tubo de vidrio constituyendo así la dilución 10^{-3} y a partir de ello se realizaron el resto de diluciones necesarias. Posteriormente, se tomó 1 ml de cada tubo y se realizó una siembra superficial en cajas Petri que contenían agar previamente preparado. Estas cajas se colocaron en la estufa por 48 horas. Una vez terminado este período se contó el número de bacterias formadas.

El porcentaje de reducción de bacterias se calculó mediante la expresión:

$$\%R = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

A es el número de colonias en la muestra sin tratamiento y B es el número de colonias en la muestra con tratamiento.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizados los nueve ensayos se pudo constatar que tanto la temperatura como la relación de PVP/ AgNO_3 influyen significativamente en el tamaño de las nanopartículas de plata como se indica en la Fig. 1. Según lo obtenido aquellos ensayos que no utilizaron PVP son los que presentaron el mayor tamaño de partícula de 200.5, 147.1 y 152.9 nm en las diferentes temperaturas. Esto debido a la aglomeración que sufren las mismas debido a las fuerzas de atracción de Van Der Waals [8].

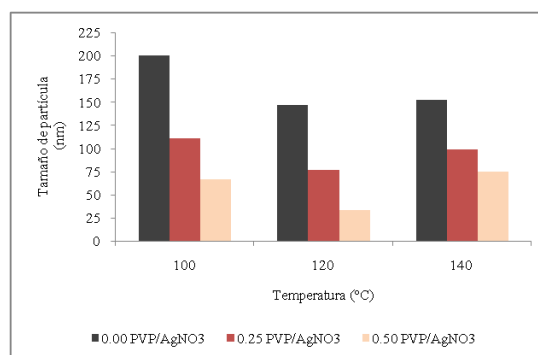


Fig. 1 Diámetros efectivos de partículas obtenidos en los nueve ensayos en tres temperaturas de 100, 120 y 140 °C.

Por otro lado, a medida que incrementa la cantidad de PVP el tamaño va disminuyendo como se evidencia en la temperatura de 120 °C. Esto corrobora lo expuesto por Rosas y Ruiz pues en su trabajo se indica que de igual manera al incrementar la cantidad de agente surfactante (PVP) el tamaño de las nanopartículas disminuye [9]. La razón de este comportamiento es debido a que la función del surfactante es la de recubrir las nanopartículas con lo que les proporciona una estabilidad estérica, impidiendo de esta manera su aglomeración además que permite un crecimiento más uniforme de las mismas [10]. Sin embargo se debe señalar que si bien el incremento de temperatura permite por un lado que la velocidad de crecimiento sea más rápida, también con este incremento se produce una fuerza de repulsión electrostática menor entre las partículas lo que desencadena una aglomeración entre las mismas [11], es por ello que a 140 °C se presenta un incremento de los tamaños en comparación a los obtenidos a 120 °C. Por lo que se puede decir que la temperatura agiliza el proceso, pero si este incremento es muy alto puede provocar la formación de nanopartículas más grandes.

Con el fin de constatar el tamaño y la forma de las nanopartículas escogidas, se realizó un análisis en el microscopio electrónico de transmisión, cuyos resultados se indican en la Fig. 2, en la micrografía se puede observar por una parte que las partículas no se encuentran aglomeradas, que su tamaño es relativamente homogéneo y de forma esférica y está comprendido entre 15 y 30 nm. Cabe indicar que los tamaños obtenidos en las micrografías MET siempre van a presentar diámetros menores que los obtenidos por el dispersor de luz láser, debido a que en este segundo se considera el diámetro formado por la parte inorgánica y orgánica de una partícula. Es decir, el DLS mide el diámetro de la partícula y el agente que lo recubre que es el PVP en este caso, mientras que el MET únicamente considera el tamaño de la partícula [12].

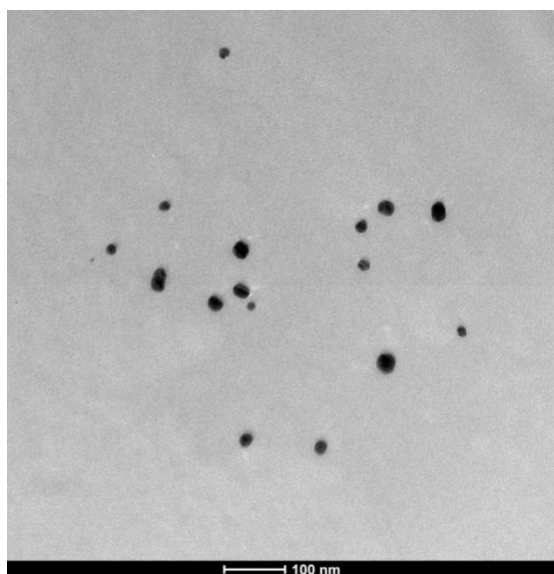


Fig. 2 Micrografía MET del ensayo correspondiente a 120 °C y relación 0.50 PVP/AgNO₃

Por otro lado, se estudió la presencia de nanopartículas de plata, la misma que se pudo determinar mediante un análisis de espectrofotometría UV-visible como se indica en la Fig. 3 en la que se obtuvo señal en 413 nm. De esta manera no solo se pudo comprobar la existencia de nanopartículas de plata sino que estas eran de forma esférica pues se encontraban dentro del rango de 390 a 420 nm, que corresponde a este tipo de forma. Como se puede evidenciar tampoco existe formación de otro tipo de estructuras como cúbicas o triangulares que presentan señal a partir de 420 nm y 552 nm respectivamente [13]. Adicionalmente, el ancho de banda que se presenta indica que no existe un tamaño de partícula muy grande ya que caso contrario este ancho de banda sería más amplio [6].

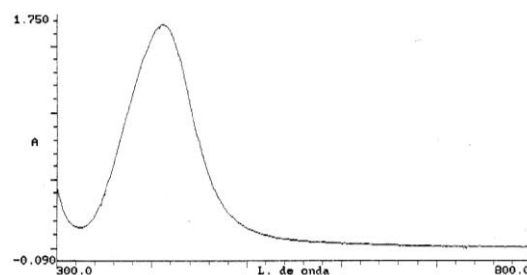


Fig. 3 Espectro de absorción de nanopartículas de plata en función de la longitud de onda

Una vez caracterizadas las nanopartículas escogidas de 34 nm de diámetro efectivo se continuó con el análisis para determinar su influencia al ser aplicadas en los dos tipos de tela de algodón. Para ello se realizaron análisis bacteriológicos y se pudo constatar que la tela de algodón tipo 1 presentó mejor reducción en el número de colonias formadas en comparación con la tela de algodón tipo 2 al aplicarse sobre ellas la bacteria Gram positiva de *Staphylococcus Aureus* 25923 como se puede observar en la tabla I y tabla II.

TABLA I
CAPACIDAD BACTERICIDA DE TELAS DE ALGODÓN TIPO 1
(0.130 kg/m²) IMPREGNADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Tela de algodón	Concentración (ppm)	Colonias <i>Staphylococcus Aureus</i> 25923 (UFC/ml)	Reducción bacteriana (%)
Tipo 1 sin tratar	-	10000000	-
Tipo 1	10	113667	98.86
Tipo 1	20	6000	99.94

TABLA II
CAPACIDAD BACTERICIDA DE TELAS DE ALGODÓN TIPO 2
(0.132 kg/m²) IMPREGNADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Tela de algodón	Concentración (ppm)	Colonias <i>Staphylococcus Aureus</i> 25923 (UFC/ml)	Reducción bacteriana (%)
Tipo 2 sin tratar	-	55000000	-
Tipo 2	10	3500000	93.64
Tipo 2	20	6900000	87.45

La Fig. 4 indica que las concentraciones utilizadas de 10 ppm y 20 ppm no producen una diferencia significativa en la reducción antibacteriana. Por otro lado, el tipo de tela si

determina una diferencia considerable como se indica en la Fig. 5, ya que la que tiene menor peso en relación al área presenta mejor resultado. Por lo tanto, el mejor tratamiento obtenido es el de nanopartículas de plata en una concentración de 20 ppm aplicada en la tela tipo 1.

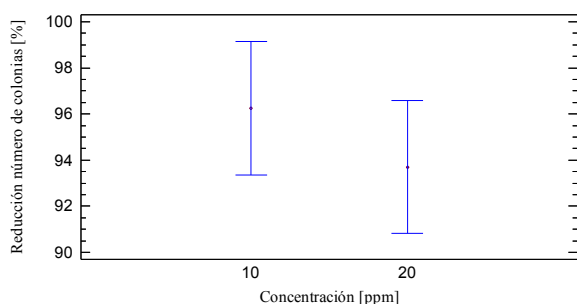


Fig. 4 Varianza de la reducción del número de colonias con relación a la concentración de las nanopartículas de plata

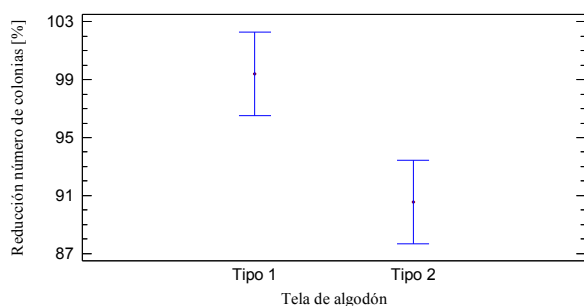


Fig. 5 Varianza de la reducción del número de colonias con relación al tipo de tela de algodón

En las Fig. 6 y 7 se evidencia el efecto producido entre las telas de algodón tipo 1 con y sin tratamiento, las mismas que indican claramente el efecto producido por las nanopartículas de plata sobre la tela de algodón tipo 1 en la que se evidencia la eliminación casi completa de las colonias, por lo que se puede decir que el tratamiento añadido a la tela tuvo un efecto positivo pues hubo una disminución en el número de colonias luego del proceso de incubación respectivo.

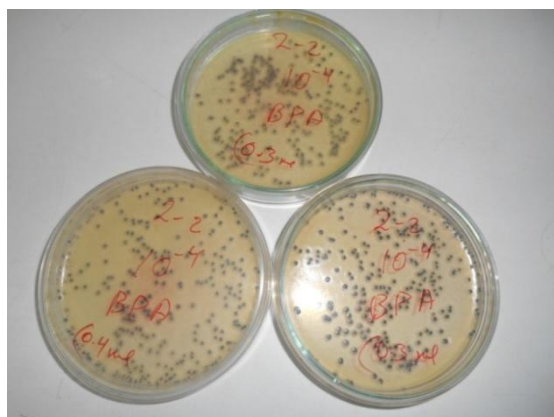


Fig. 6 Tela de algodón tipo 1 sin tratamiento

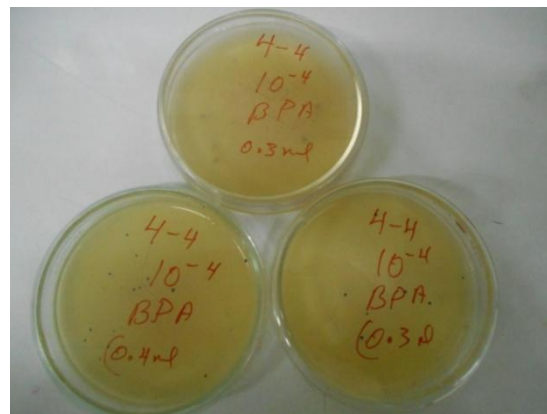


Fig. 7 Tela de algodón tipo 1 con tratamiento en concentración 20 ppm.

Estos análisis eventualmente pueden ser complementados con estudios referentes a la estabilidad al lavado de las prendas luego de la impregnación. En la actualidad ya existen estudios referentes a este tema como por ejemplo el de Zhang y colaboradores cuya aplicación es sobre tela de algodón en la que se utilizaron diferentes concentraciones y se someten a 5, 10 y 20 ciclos de lavado, luego de lo cual, se puede evidenciar la efectividad de la adherencia obtenida con el proceso mediante análisis bacteriológicos [14]. Cabe indicar que el porcentaje de esta adherencia puede variar dependiendo de las nanopartículas obtenidas y de los procesos de impregnación utilizados, pero permite tener una idea de los resultados y posibles aplicaciones que se pueden llevar a cabo.

Adicionalmente, si la impregnación no fuera del todo satisfactoria y existe liberación de nanopartículas en el agua de lavado, es necesario el estudio de técnicas que permitan eliminar los metales, en este caso específicamente la plata de los efluentes, con el fin de evitar contaminaciones. Uno de los posibles ensayos a emplear podría ser la aplicación de bioadsorción mediante el uso de bacterias como *Pseudomonas stutzeri* y *Bacillus subtilis* como se indica en el trabajo realizado por Pasricha y colaboradores [15]. Por lo tanto, esto constituye un siguiente paso en el estudio del tema tratado y su posible desarrollo a futuro.

IV. CONCLUSIONES

Los resultados indicaron que el tamaño más pequeño de partícula se obtuvo a 120 °C y con una relación de PVP/AgNO₃ de 0.50 (% m/m), cuyo diámetro efectivo fue de 34 nm. Esto ratifica que tanto la temperatura como el agente surfactante cumplen un papel importante en el proceso de síntesis.

Gracias al análisis bacteriológico se determinó que las nanopartículas de plata al ser aplicadas sobre tela de algodón tipo 1 presentan buenas características bactericidas. En los ensayos realizados eliminaron efectivamente la bacteria Gram positiva *Staphylococcus Aureus* 25923 hasta en un 99.94 %.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología (DECAB) y al Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional por permitir la realización de los ensayos microbiológicos y uso del espectrofotómetro UV-visible respectivamente. Agradecen también al Dr. Alexis Debut, profesor de la Escuela Politécnica del Ejército (ESPE) por su colaboración en los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

REFERENCIAS

- [1] I. Capek, *Nanocomposite structures and dispersions*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2006.
- [2] T. Kirstein, *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers*. Elsevier, 2013.
- [3] J. García-Barrasa, J. M. López-de-Luzuriaga, and M. Monge, "Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications," *Central European Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 7–19, Nov. 2010.
- [4] H. J. Lee and S. H. Jeong, "Bacteriostasis and Skin Innoxiousness of Nanosize Silver Colloids on Textile Fabrics," *Textile Research Journal*, vol. 75, no. 7, pp. 551–556, Jul. 2005.
- [5] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos-Borja, F. F. Castellón-Barrasa, and A. Posada-Amarillas, "Synthesis of silver nanoparticles in a polyvinylpyrrolidone (PVP) paste, and their optical properties in a film and in ethylene glycol," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 1, pp. 90–96, Jan. 2008.
- [6] J. Morales, J. Morán, M. Quintana, and W. Estrada, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 75, no. 2, pp. 177–184, 2009.
- [7] A. I. Wasif and S. K. Laga, "Use of nano silver as an antimicrobial agent for cotton," *Autex Research*, vol. 9, no. March, 2009.
- [8] Y. Cao, G. y Wang, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. Singapore: World Scientific, 2011.
- [9] G. Rosas and A. Ruíz, "Efecto de la Concentración de Agente Surfactante (PVP) en el Tamaño y Distribución de Nanopartículas de Plata Sintetizadas por el Método de Reducción Química," in *7° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales*, 2010, vol. 7, pp. 13–18.
- [10] V. M. Starov, *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects*. USA: CRC Press, 2010.
- [11] Y. Yin, Z.-Y. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. Venkateswaran, "Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the tollen process," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 522–527, Feb. 2002.
- [12] E. Tomaszewska, K. Soliwoda, K. Kadziola, B. Tkacz-szczesna, G. Celichowski, M. Cichomski, W. Szmaja, and J. Grobelny, "Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids," *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- [13] R. Hidalgo, *Structure and Functional Properties of Colloidal Systems*. USA: CRC Press, 2010.
- [14] F. Zhang, X. Wu, Y. Chen, and H. Lin, "Application of silver nanoparticles to cotton fabric as an antibacterial textile finish," *Fibers and Polymers*, vol. 10, no. 4, pp. 496–501, Aug. 2009.
- [15] A. Pasricha, S. L. Jangra, N. Singh, N. Dilbaghi, K. N. Sood, K. Arora, and R. Pasricha, "Comparative study of leaching of silver nanoparticles from fabric and effective effluent treatment," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, no. 5, pp. 852–859, May 2012.