

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

**PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLIMETILMETACRILATO Y
POLIESTIRENO ACRILONITRILO CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE
MODIFICADAS POR PLASMA. EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES
TÉRMICAS Y ANTIMICROBIANAS.**

PRESENTA:

Q.F.B Sandra Yasmín Rodríguez González

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesora: Dra. María Guadalupe Neira Velázquez

Co-Asesora: Dra. Hortensia Ortega Ortiz

Saltillo, Coahuila

Febrero, 2014.

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: SANDRA YASMÍN RODRÍGUEZ GONZÁLEZ FIRMA Sandra Rodríguez

TITULO: Preparación de Nanocompuestos de Polimetilmetacrilato y Poliestireno Acrilonitrilo con Nanopartículas de Cobre Modificadas por Plasma. Evaluación de sus Propiedades Térmicas y Antimicrobianas

ASESORES: Dra. María Guadalupe Neira Velazquez FIRMA María Guadalupe Neira Velazquez

Dra. Hortensia Ortega Ortiz FIRMA Hortensia Ortega Ortiz

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 21 de febrero de 2014



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Preparación de Nanocompuestos de Polimetilmetacrilato y Poliestireno
Acrilonitrilo con Nanopartículas de Cobre Modificadas por Plasma.
Evaluación de sus Propiedades Térmicas y Antimicrobianas**

Presentada por:

SANDRA YASMÍN RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

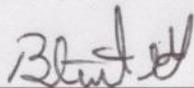
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dra. María Guadalupe Neira Velazquez
Dra. Hortensia Ortega Ortiz**

SINODALES



Dra. Rebeca Betancourt Galindo
Presidente



Dra. Raquel Ledezma Rodríguez
Secretario



Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 21 de febrero de 2014

Sandra Rodríguez

SANDRA YASMÍN RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

Nombre y Firma

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico a Dios quién supo guiarme por el buen camino y darme fuerzas para seguir adelante.

A mis padres, quiero decirles que los amo y admiro por ser quienes son, por darme todo su cariño, apoyo, confianza y consejos. Sé que sin ustedes no hubiera sido fácil concluir una etapa tan importante de mi vida. Gracias por estar siempre a mi lado en las buenas y en las malas, por ser mis mejores amigos, gracias a ello, día con día tratare de no defraudarlos y que siempre se sientan orgullosos de mí.

A mi hermana, Diana gracias por todo tu apoyo, por estar siempre a mi lado, por compartir mis alegrías y tristezas, eres la mejor hermana que pude tener te quiero.

A Sonia mil gracias por ser mi amiga, por apoyarme y estar a mi lado siempre que lo necesite, por demostrarme siempre tu cariño, cuando entre a la maestría nunca pensé que encontraría a una de mis mejores amigas, eres una persona muy valiosa y especial, te quiero mucho y sabes que siempre podrás conmigo.

A mis compañeros de grupo y laboratorio Juan, Felipe, Noé, Faby, Joaquín, Pamela, Bertha, Yera, Poncho, Esperanza, Maribel, esta etapa no hubiera sido igual sin ustedes, con los que compartí risas, comidas y largas conversaciones, muchas gracias por su amistad y formar parte de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al CONACYT por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A mis asesores Dra. Guadalupe Neira y Dra. Hortensia Ortega, por brindarme su apoyo y conocimientos, gracias por haber confiado en mí para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A mis sinodales, Dra. Rebeca Betancourt, Dra. Raquel Ledezma y Dr. Carlos Gallardo por todas las aportaciones para la mejora de este trabajo.

A la Q.F.B. Bertha Alicia Puente Urbina, por el apoyo técnico para la preparación de los nanocompuestos y material de laboratorio facilitado.

A la M.C. María Luisa López Quintana y L.C.Q. Miriam Lozano por su colaboración en la toma de micrografías por SEM.

A la L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla por el apoyo en la caracterización por DSC y TGA.

A la Lic. Julieta Sánchez Salazar por su colaboración para la realización análisis de FTIR.

Al Dr. Pascual Bartolo Pérez por su colaboración para la realización del análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

A la Lic. Nancy Espinosa Pinales y Lic. Irma Imelda Vargas García por su apoyo en todos los asuntos académicos requeridos.

Al personal de biblioteca Lic. Juan Uriel Peña Castillo y Q.F.B José Luis De la Peña Solís por su ayuda en la revisión bibliográfica realizada en este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	4
II. ANTECEDENTES	6
2.1. Nanopartículas	6
2.1.1. Nanopartículas de Cobre.....	6
2.1.2. Actividad antimicrobiana de las nanopartículas de cobre	7
2.2. Modificación de nanopartículas.....	9
2.3. Plasma.....	10
2.3.1. Tipos de plasmas.....	11
2.3.2. Tratamientos superficiales por plasma	11
2.3.3. Polimerización por plasma.....	12
2.4. Nanocompuestos.....	16
2.5. Preparación de nanocompuestos.....	17
2.5.1. Mezclado en fundido	17
2.5.2. Mezclado en solución	17
2.5.3. Polimerización <i>in situ</i>	18
2.6. Matrices poliméricas acrílicas	23
2.6.1. Polimetilmetacrilato (PMMA).....	23
2.6.2. Copolímero Estireno-Acrilonitrilo.....	24
III. HIPOTESIS	26
IV. OBJETIVOS	27
4.1. Objetivos.....	27
4.2. Objetivos particulares	27
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28

5.1. Materiales.....	29
5.2. Métodos	29
5.3. Modificación superficial de nanopartículas de cobre mediante plasma de acrílicos.....	29
5.3.1. Prueba de dispersión de las nanopartículas.....	31
5.4. Preparación de nanocompuestos.....	32
5.4.1. Preparación de nanocompuestos con Polimetilmetacrilato (PMMA).....	32
5.4.2. Preparación de nanocompuestos con Estireno-acrilonitrilo (SAN).....	32
5.5. Erosión superficial por plasma de los nanocompuestos poliméricos	33
5.6. Técnicas de caracterización	34
5.6.1. Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)	34
5.6.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	35
5.6.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	35
5.6.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
5.6.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	35
5.6.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	36
5.7.1. Materiales.....	36
5.7.2. Preparación de las soluciones	37
5.8. Evaluación de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos acrílicos contra <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	39
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	42
6.1. Modificación superficial de nCu por polimerización por plasma.....	44
6.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	45
6.1.2. Análisis Infrarrojo.....	47
6.1.3. Difracción de rayos X.....	50
6.1.4. Pruebas de dispersión y estabilidad de las nanopartículas de cobre en agua...52	

6.1.5. Análisis por TGA de las nanopartículas	55
6.2. Nanocompuestos.....	57
6.2.1. Estructura cristalina	57
6.2.2. Análisis Termogravimétrico de los nanocompuestos	61
6.2.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	66
6.2.4. Erosión superficial de nanocompuestos de PMMA.....	70
6.2.5. Análisis de los nanocompuestos por espectroscopia XPS	74
6.2.6. Actividad antimicrobiana.....	80
VII. CONCLUSIONES	87
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
IX. ANEXO	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representación esquemática de los cuatro estados de agregación de la materia.	10
Figura 2.	Tipos de tratamientos superficiales por plasma.	12
Figura 3.	Esquema de comparación entre polimerización convencional y polimerización por plasma.	14
Figura 4.	Estructura del PMMA.	23
Figura 5.	Estructura del copolímero de estireno-acrilonitrilo.	25
Figura 6.	Esquema del sistema de plasma de radiofrecuencia.	30
Figura 7.	Reactor de plasma de aire con películas de nanocompuestos de PMMA y SAN.	34
Figura 8.	Placas de agar nutritivo.	38
Figura 9.	Modificación de nCu por plasma de a) AA, b) MMA y c) AN.	44
Figura 10.	Micrografías obtenidas por SEM de a) nCu y b) nCu AA.	45
Figura 11.	Micrografías obtenidas por SEM de a) nCu y b) nCu AA.	46
Figura 12.	Micrografías obtenidas por SEM de a) nCu y b) nCu AA.	46
Figura 13.	Espectro FTIR para PAA depositado or plasma en KBr.	48
Figura 14.	Espectro FTIR para PMMA depositado or plasma en KBr.	49
Figura 15.	Espectro FTIR para PAN depositado or plasma en KBr.	49
Figura 16.	Difractogramas de WAXD para estándares de Cu, CuO y Cu ₂ O, así como de las nanopartículas de cobre sin modificar y modificadas por plasma.	51
Figura 17.	Comportamiento en agua de 1) nCu, 2) nCu AA, 3) nCu MMA y 4) nCu AN.	53
Figura 18.	Comportamiento en agua de 1) nCu, 2) nCu_AA, 3) nCu_MMA y 4) nCu_AN. Fotografía tomada 60 días después de que las muestras fueron sometidas a ultrasonido por 30 minutos.	54
Figura 19.	Termogramas obtenidos por TGA para las nanopartículas de cobre sin tratar y tratadas mediante el método de polimerización por plasma.	56

Figura 20.	Difractogramas de WAXD de nanocompuestos de (PMMA/nCu MMA) _{SE} con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.	58
Figura 21.	Difractogramas de WAXD de nanocompuestos de (PMMA/nCu) _{SE} con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.	59
Figura 22.	Difractogramas de WAXD de nanocompuestos de (SAN/nCu AN) con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.	60
Figura 23.	Difractogramas de WAXD de nanocompuestos de (SAN/nCu) con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.	61
Figura 24.	Termogramas de PMMA y PMMA nCu MMA, a diferentes concentraciones de nanopartículas.	62
Figura 25.	Termogramas de SAN y SAN nCu AN, a diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.	65
Figura 26.	Termogramas DSC para el Polimetilmetacrilato (PMMA) puro y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre modificadas.	67
Figura 27.	Termogramas de DSC para Estireno-acrilonitrilo (SAN) puro y sus nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre modificadas.	69
Figura 28.	Micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie de los nanocompuestos: a) (PMMA nCu MMA 3%) _{SE} y b) (PMMA nCu MMA 3%) _E .	71
Figura 29.	Micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie de los nanocompuestos de: a) (SAN nCu AN 3%) _{SE} y b) (SAN nCu AN 3%) _E .	72
Figura 30.	Espectros de XPS para los nanocompuestos de a) (PMMA nCu MMA) _E erosionado y b) (PMMA nCu MMA) _{SE} sin erosionar.	75
Figura 31.	Espectros de XPS para los nanocompuestos a) (SAN nCu AN) _E erosionados y b) (SAN nCu AN) _{SE} sin erosionar.	77

- Figura 32.** Inhibición del crecimiento de *P. aeruginosa* frente a los nanocompuestos de (PMMA nCu MMA)_E y (PMMA nCu MMA)_{SE} conteniendo 1, 3 y 7% en peso de nCu. A tiempo cero (t=0) y a un tiempo de dos horas (t=2). 81
- Figura 33.** Inhibición del crecimiento de *P. aeruginosa* frente a los nanocompuestos de (SAN nCu AN)_E y (SAN nCu AN)_{SE} con 1, 3 y 7% en peso de nCu a tiempo cero (t=0) y dos horas (t=2). 82
- Figura 34.** Inhibición del crecimiento de *A. niger* frente a los nanocompuestos de (PMMA nCu MMA)_E y (PMMA nCu MMA)_{SE} conteniendo 1, 3 y 7% en peso de nCu. 84
- Figura 35.** Inhibición del crecimiento de *A. niger* frente a los nanocompuestos (SAN nCu AN)_E y (SAN nCu AN)_{SE} con 1, 3 y 7% en peso de nCu. 85

GLOSARIO

nCu	Nanopartículas de cobre sin modificar.
nCu AA	Nanopartículas de cobre modificadas por polimerización por plasma usando ácido acrílico como monómero.
nCu MMA	Nanopartículas de cobre modificadas por polimerización por plasma usando metilmetacrilato como monómero.
nCu AN	Nanopartículas de cobre modificadas por polimerización por plasma usando metilmetacrilato como monómero.
PMMA nCu MMA	Nanocompuestos de Polimetilmetacrilato con nanopartículas modificadas por polimerización por plasma de monómero de metilmetacrilato.
SAN nCu AN	Nanocompuestos de Poliestireno-acrilonitrilo con nanopartículas modificadas por polimerización por plasma de monómero de acrilonitrilo.
(PMMA nCu MMA)_{SE}	Nanocompuestos de Polimetilmetacrilato con nanopartículas modificadas, sin erosionar.
(PMMA nCu MMA)_E	Nanocompuestos de Polimetilmetacrilato con nanopartículas modificadas, erosionadas por plasma de aire 1h/100W.
(SAN nCu AN)_{SE}	Nanocompuestos de Poliestireno-acrilonitrilo con nanopartículas modificadas, sin erosionar.
(SAN nCu AN)_E	Nanocompuestos de Poliestireno-acrilonitrilo con nanopartículas modificadas, erosionadas por plasma de aire 1h/100W.

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de la erosión superficial de nanocompuestos poliméricos con nanopartículas de cobre mediante el uso de plasma de aire, con el objetivo de incrementar las propiedades antimicrobianas de dichos materiales.

La primera etapa de este trabajo consistió en modificar las nanopartículas de cobre comerciales mediante polimerización por plasma utilizando tres monómeros acrílicos, los cuales fueron: ácido acrílico, metilmetacrilato y acrilonitrilo. La modificación por plasma, se llevó a cabo con la finalidad de que las nanopartículas fueran compatibles con las matrices poliméricas empleadas, que en este caso fueron: Polimetilmetacrilato (PMMA) y Estireno-acrilonitrilo (SAN), para obtener una buena dispersión de las nanopartículas en los nanocompuestos poliméricos.

Las nanopartículas modificadas fueron caracterizadas mediante Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), donde se determinó la estructura cristalina de las nanopartículas y se observó que la modificación afectó significativamente sus planos cristalinos, por Análisis Termogravimétrico (TGA) se encontró que las partículas modificadas con metilmetacrilato tenían menor cantidad de recubrimiento polimérico, en comparación con que las que fueron modificadas con ácido acrílico y acrilonitrilo. Por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observó la morfología del recubrimiento depositado en la superficie de las nanopartículas por plasma, por otra parte mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se analizaron los diferentes polímeros depositados por polimerización por plasma: Poliácido acrílico (PAA), Polimetilmetacrilato (PMMA), y Poliácrilonitrilo (PAN), en éste caso los polímeros obtenidos por polimerización por plasma fueron depositados directamente sobre bromuro de potasio (KBr) para obtener los espectros de infrarrojo de los tres polímeros, e identificar los principales grupos funcionales de dichos polímeros.

Las nanopartículas de cobre fueron sometidas a pruebas de dispersión en agua con la finalidad de evaluar su comportamiento y estabilidad en agua, para evaluar si el recubrimiento protegía a las nanopartículas contra la corrosión. Se encontró que las nanopartículas de cobre recubiertas con el polímero de acrilonitrilo fueron las que presentaron mejores propiedades anticorrosivas.

Una vez obtenidas las nanopartículas modificadas por plasma, se prepararon los nanocompuestos con las diferentes matrices poliméricas antes mencionadas (PMMA y SAN), mediante la técnica de mezclado en solución. Se prepararon los nanocompuestos tanto con nanopartículas de cobre modificadas como con nanopartículas sin modificar, en concentraciones de 1, 3 y 7% en peso. Una vez obtenidos los nanocompuestos, éstos fueron sometidos a un tratamiento de erosión por plasma de aire, con la finalidad de que las nanopartículas quedaran más expuestas en la superficie del nanocompuesto polimérico y por lo tanto presentarían una mejora en las propiedades antibacterianas del material.

Los nanocompuestos obtenidos fueron analizados por Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD) para determinar la estructura cristalina de los nanocompuestos obtenidos, por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observó la dispersión de las nanopartículas en los nanocompuestos obtenidos, así como la morfología presentada después del tratamiento de erosión por plasma, por medio de Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) se determinó el comportamiento térmico de los nanocompuestos, se encontró que la presencia de nanopartículas de cobre modificó la temperatura de transición vítrea (T_g) en ambos polímeros. A través de Análisis Termogravimétrico (TGA) se demostró que después de la incorporación de las nanopartículas hubo un incremento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos, mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se cuantificaron los elementos químicos presentes en la superficie de los diferentes nanocompuestos.

También, se determinó la actividad antimicrobiana de los diferentes nanocompuestos, tanto los erosionados como los no erosionados, mediante la técnica de dilución en PBS (Solución amortiguadora de fosfatos) de acuerdo a la norma ASTM 2149 frente a *P. aeruginosa* y *A. niger*, en donde se observó que los resultados del porcentaje de inhibición de los microorganismos variaron dependiendo de las condiciones utilizadas para cada uno de los nanocompuestos.

I. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se considera como un conjunto de técnicas multidisciplinarias que son utilizadas para manipular la materia a escala de átomos y moléculas. El prefijo *nano* hace referencia a la milmillonésima parte de un metro. Para poner un nanómetro en contexto: los virus miden 100 nm, una cadena de ADN tiene 2.5 nm de ancho, las proteínas miden 10 nm. Las nanopartículas son productos de la nanotecnología de primera generación, partículas extremadamente pequeñas utilizadas por sus novísimas propiedades [1].

En los últimos años los materiales a escala nanoscópica han sido objeto de un notable interés, tanto desde el punto de vista de la investigación básica así como de la investigación aplicada. Las investigaciones actuales en nanotecnología se centran en objetivos básicos, como la síntesis y caracterización de nanoestructuras, así como en mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, estabilidad química y la respuesta del nanomaterial frente a diversos estímulos [2].

La incorporación de nanopartículas metálicas en matrices poliméricas es un área de gran importancia en la actualidad debido a las potenciales aplicaciones de estos materiales compuestos en diversos campos tales como biomedicina [3], electrocatálisis [4], electrónica [5], y óptica [6], entre otras.

Sin embargo existe una enorme incertidumbre en lo que respecta al impacto del uso de las nanopartículas en áreas como la biomedicina. Hay una variedad de factores que influyen en la toxicidad de las nanopartículas, incluyendo la forma y tamaño, composición química y también propiedades de la superficie, como carga, área y reactividad [1].

Hoy en día, una de las nanopartículas de mayor interés en la investigación son las nanopartículas de cobre, debido a que estas nanopartículas presentan una excelente actividad antimicrobiana. El efecto bactericida de las nanopartículas de cobre es atribuido directamente a su tamaño (nanométrico) y forma, así como a la alta relación de superficie/volumen que les permite interactuar más de cerca con las membranas de los microorganismos, por lo que la propiedad bactericida no solo se debe simplemente a la liberación de iones metálicos.

Las propiedades antibacterianas de las nanopartículas de cobre pueden encontrar aplicaciones en diversos campos, como: instrumentos médicos, dispositivos de tratamiento de agua, procesamiento de alimentos, entre otros [7].

En el presente trabajo se pretende modificar por plasma las nanopartículas de cobre, utilizando monómeros acrílicos tales como; ácido acrílico, metilmetacrilato y acrilonitrilo, esto con la finalidad de depositar recubrimientos acrílicos ultradelgados (con espesores del orden de nanómetros), sobre la superficie de las nanopartículas, de tal forma que los nanocompuestos de cobre tendrán una superficie química formada de grupos acrílicos, que les permitirá tener buena compatibilidad y buena dispersión en matrices poliméricas de tipo acrílicas como el polimetilmetacrilato (PMMA) y el estireno-acrilonitrilo (SAN). En este estudio, se pretende preparar nanocompuestos poliméricos en solución, empleando las nanopartículas de cobre modificadas y los polímeros mencionados, se espera que el tratamiento por plasma de las nanopartículas de cobre, mejore su dispersión en las matrices poliméricas de SAN y PMMA. Además se evaluará la propiedad antimicrobiana de los nanocompuestos con la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* (Gram negativa) y la actividad antifúngica sobre el *Aspergillus niger*, así mismo se evaluarán las propiedades térmicas de los nanocompuestos por DSC y TGA.

Por otra parte los nanocompuestos preparados serán expuestos a un plasma de aire con la finalidad de remover polímero superficial del nanocompuesto y dejar las nanopartículas de cobre más expuestas a la superficie; esperando obtener de esta forma un compuesto con mayores propiedades antimicrobianas.

II. ANTECEDENTES

2.1. Nanopartículas

Las nanopartículas son materiales con tamaño del orden de los nanómetros con un diámetro de 1 a 100 nanómetros (nm). Este tipo de materiales tienen la característica de exhibir propiedades mecánicas y químicas muy distintas a las de los materiales de tamaño micrométrico de la misma composición [8].

Las nanopartículas más utilizadas son las nanoarcillas [9], nanotubos de carbono, óxidos de aluminio [10], hierro [11], silicio, titanio, zinc [12], sales de tipo silicato [13], carbonato y sulfato, así como partículas metálicas de aluminio [14], plata [15] y cobre [16]. Las nanopartículas pueden presentar excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, entre otras. Estas propiedades están estrechamente relacionadas a su tamaño, forma y gran área superficial.

En los últimos años han sido desarrollados varios métodos para la preparación de las nanopartículas, incluyendo la reducción química [17], deposición al vacío [18], microemulsión [19], electroquímica [20], entre otros. Debido a esto es posible crear nuevos materiales donde variando las dimensiones de la nanopartícula se controlan las propiedades finales que presentaran, dando como resultado materiales con propiedades únicas o mejoradas. Actualmente una de las nanopartículas metálicas con mayor interés en la nanotecnología, son las nanopartículas de cobre, estas nanopartículas además de presentar buenas propiedades térmicas y eléctricas, también presentan excelentes propiedades antimicrobianas.

2.1.1. Nanopartículas de Cobre

El cobre es un metal que se encuentra ampliamente en la naturaleza, cuyo descubrimiento data de alrededor de 5000 años a.C. Sin embargo en los seres vivos el cobre es un elemento requerido a bajas concentraciones, debido a que forma parte de varios sistemas enzimáticos, que intervienen en el desarrollo fetal, en el proceso de calcificación del esqueleto, maduración del sistema nervioso, también es un nutriente esencial para realizar funciones básicas del metabolismo celular y actúa en el sistema inmunológico de todos los seres humanos [21].

Este metal es uno de los agentes antimicrobianos naturales más antiguos que se conocen. De hecho, las antiguas civilizaciones, ya lo utilizaban como remedio en la curación de heridas y como medicamento en enfermedades de la piel, así como de enfermedades producidas por alimentos contaminados. Muchas de las vasijas en las que se almacenaba el agua eran de cobre o plata para procurar su desinfección y hacer más lenta la contaminación del agua por bacterias. El cobre es utilizado, con éxito, frente a diferentes bacterias, hongos y virus y como antibiótico tópico en la industria de la medicina; más recientemente, mediante la aplicación de la técnica de los nanocompuestos, se está extendiendo su uso no sólo al sector sanitario sino también al de la construcción y al empaquetado de alimentos.

Las propiedades antimicrobianas del cobre han sido ampliamente utilizadas en avances tecnológicos como revestimientos, diseño de materiales para dispositivos biomédicos, equipos hospitalarios, procesamiento de alimentos, etc [22].

2.1.2. Actividad antimicrobiana de las nanopartículas de cobre

La investigación científica ha permitido conocer y entender los mecanismos que explican las múltiples propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de cobre. Algunos de los mecanismos que explican la actividad antimicrobiana del cobre son los siguientes:

- 1.- Las nanopartículas de cobre inhiben o alteran la síntesis de proteínas, con esto se impide que se efectúen procesos claves del metabolismo de la célula (actividad bacteriostática).
- 2.- Las nanopartículas de cobre alteran la permeabilidad de la membrana celular de los microorganismos, causando la peroxidación lo que induce daño oxidativo de los lípidos que son importantes para el intercambio de las moléculas del medio intracelular al extracelular y viceversa.
- 3.- Las nanopartículas de cobre destruyen o alterna los ácidos nucleicos (ADN) de bacterias y virus. Los microorganismos pierden la capacidad de multiplicarse.

A través de estos mecanismos las nanopartículas de cobre pueden inhibir el crecimiento de diferentes microorganismos ya sean bacterias, virus u hongos [21, 23]. La actividad

antimicrobiana de estas nanopartículas sobre los microorganismos está en función de su concentración. Es por ello que las nanopartículas actúan como agentes bacteriostáticos inhibiendo la multiplicación del microorganismo, o bien actuando como agentes bactericidas [24].

Actualmente uno de los mayores problemas en salud pública es la contaminación microbiana del aire, agua y suelo. Por este motivo un gran número de trabajos de investigación se han centrado en desarrollar materiales con propiedades antimicrobianas para su uso en la lucha contra las infecciones y crear condiciones de esterilidad.

En el trabajo realizado por Raffi y col. [25], se analizaron los mecanismos de interacción de las nanopartículas de cobre con *Escherichia coli* con el fin de inhibir el crecimiento bacteriano. Mediante el equipo de SEM observaron que las nanopartículas de cobre producen cambios morfológicos en la bacteria, de presentar una de forma de varilla originalmente, cambiaron a una morfología irregular, además presentaron destrucción de la pared celular ya que los iones de cobre tienen la capacidad de matar a la bacteria destruyendo la pared y membrana celular, una vez en el interior de la bacteria las nanopartículas de cobre imparten daños al interactuar con compuestos que contengan fósforo y azufre como el ADN ya que tienen una alta afinidad para reaccionar con ellos. Los mecanismos antibacterianos de las nanopartículas de cobre lo atribuyeron al hecho de que los iones de cobre son absorbidos por las bacterias cuando las nanopartículas se encuentran en alta concentración. En conclusión las altas concentraciones de cobre mostraron citotoxicidad completa frente a *Escherichia coli*, estas nanopartículas se adhieren a la pared celular, el citoplasma es degradado dando lugar finalmente a la muerte celular.

Otros estudios también han mostrado el uso de las nanopartículas de cobre como agente bactericida y fungicida contra diferentes microorganismos como: *Aspergillus niger* [7], *Candida albicans* [7], *Vibrio cholerae* [21], *Streptococcus sanguis* [26], *Bacillus megaterium* [22], *Staphylococcus aureus* [27], *Bacillus subtilis* [28] entre otros.

Sin duda una de las propiedades más importantes de las nanopartículas de cobre es su capacidad de inhibir el crecimiento de diferentes microorganismos, esta propiedad puede ser aprovechada al incorporar las nanopartículas a matrices poliméricas para la fabricación de materiales biomédicos, pinturas o recubrimientos con buenas propiedades antimicrobianas. Sin embargo, uno de los inconvenientes en la fabricación de estos materiales es la dispersión y compatibilidad de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. Una alternativa para mejorar la dispersión y compatibilidad de las nanopartículas es la modificación superficial de las nanopartículas.

2.2. Modificación de nanopartículas

Las nanopartículas en su estado natural generalmente no presentan propiedades superficiales adecuadas para la preparación de nanocompuestos poliméricos, por lo que es importante modificarlas químicamente para mejorar sus características superficiales.

Entre los métodos químicos se pueden mencionar los siguientes ejemplos: polimerización por emulsión, precipitación, reacciones en superficies sólidas, entre otros. Por otra parte entre los procesos físicos se pueden mencionar: la evaporación térmica, el sputtering o pulverización catódica, la abrasión láser, el tratamiento por plasma y la abrasión iónica [29].

El tratamiento por plasma es un método simple y directo para modificar la superficie de diversos sustratos o depositar un recubrimiento específico, el cual puede modificar una gran variedad de matrices poliméricas e igualmente se pueden modificar diferentes tipos de nanopartículas, para estas últimas el tratamiento consiste en exponer las nanopartículas a un gas parcialmente ionizado (plasma), el cual va a modificar exclusivamente la superficie del material, sin modificar las propiedades en masa del mismo.

Por plasma se puede llevar a cabo la modificación de nanopartículas en tiempos de tratamiento relativamente cortos, que van desde el orden de segundos hasta minutos; además para llevar a cabo el tratamiento superficial se consumen cantidades de gases o monómeros muy pequeñas. Otras de las ventajas del tratamiento por plasma, es que se lleva a cabo a temperatura ambiente y se puede modificar cualquier tipo de partículas o nanopartículas [30].

2.3. Plasma

Se le conoce como plasma al cuarto estado de la materia, en la Figura 1, se puede observar la representación gráfica de los cuatro estados de la materia. En el universo más del 90% de la materia es plasma, por ejemplo la superficie exterior de la atmósfera terrestre, la ionosfera está recubierta por una capa de plasma, las auroras boreales, así como las descargas gaseosas (relámpago, chispa, etc.) son plasmas.

El plasma es un gas ionizado en el cual la mayoría de los átomos han perdido uno o varios electrones, transformándose en iones positivos. El plasma está conformado principalmente por: electrones libres, iones positivos y átomos o moléculas neutras; así como fotones, y fragmentos moleculares. La gran cantidad de cargas libres dan lugar a altas conductividades eléctricas y a la posibilidad de establecer corrientes eléctricas [31].

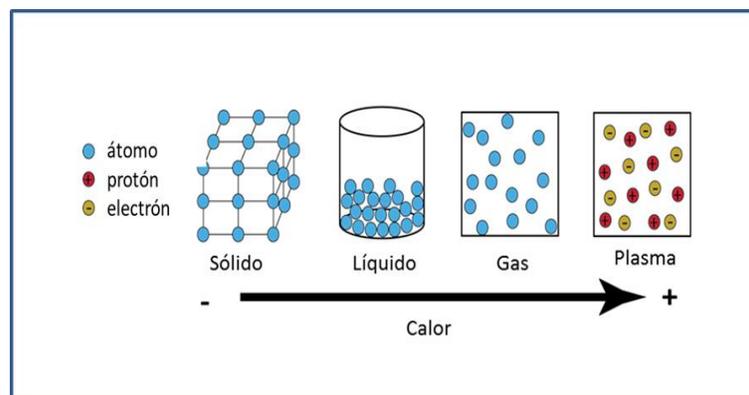


Figura 1. Representación esquemática de los cuatro estados de agregación de la materia.

El termino plasma fue acuñado por el premio nobel de química Irving Langmuir en 1928, quien realizó los primeros estudios sobre la ionización de los gases, lo llamó plasma debido a que se asemeja a los líquidos iónicos en la biología y la medicina, por ejemplo el plasma sanguíneo ya que este líquido lo componen glóbulos rojos y blancos, de la misma manera que un líquido electrificado contiene iones y electrones.

Son diversas las aplicaciones de la tecnología por plasma, incluyendo sus aplicaciones en la industria de la microelectrónica, metalurgia, ingeniería de polímeros y la ingeniería biomédica.

Una de las ventajas de esta tecnología es que las propiedades de la superficie de los materiales pueden modificarse sin afectar las características en masa de los mismos. Por lo tanto la tecnología de plasma tiene una gran importancia en el desarrollo de nuevos biomateriales.

2.3.1. Tipos de plasmas

Los plasmas pueden dividirse en plasmas calientes y plasmas fríos. Los plasmas calientes poseen un mayor grado de ionización y se producen a mayor presión, de esta forma el gran número de interacciones entre electrones y partículas pesadas, es decir todo lo que no son electrones hacen que las temperaturas se igualen. Por otra parte los plasmas fríos son generalmente a baja presión y presentan bajos grados de ionización, los electrones se caracterizan por tener una temperatura mayor a la de las partículas pesadas lo que produce un claro desequilibrio térmico siendo esta la causa de que en este tipo de plasmas se produzcan reacciones entre especies que solo se producirían a temperaturas más elevadas. Los plasmas fríos son empleados para llevar a cabo la modificación superficial de partículas y nanopartículas y generalmente son plasmas que se encuentran a temperatura ambiente.

2.3.2. Tratamientos superficiales por plasma

Los tratamientos superficiales con plasma permiten modificar la composición y estructura de capas moleculares cercanas a la superficie del material de maneras casi ilimitadas, lo que da lugar a características superficiales mejoradas.

En el tratamiento de los materiales mediante plasma, las partículas generadas durante la descarga eléctrica interactúan con la superficie del material mediante la formación de radicales libres. Algunos de los efectos que se producen mediante el tratamiento superficial por plasma (Figura 2.) son:

- Erosión o ablación de capas de la superficie del material. La eliminación de capas débiles del material tiene un efecto importante en materiales que contienen cargas, ya que puede favorecer las propiedades del material por ejemplo mejorando la adhesión mecánica.
- Modificación de la estructura química. Alteración de la superficie con nuevos grupos químicos capaces de interactuar con recubrimientos u otros materiales depositados.

- Limpieza del material. Eliminación de contaminantes presentes en la superficie.
- Entrecruzamiento de las moléculas de la superficie del material.

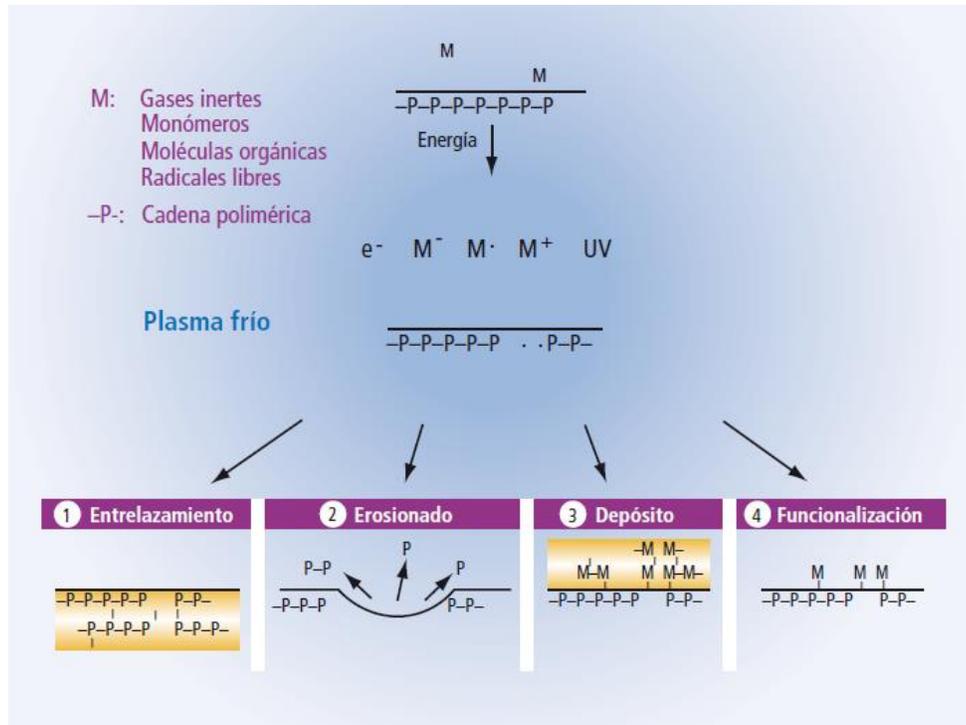


Figura 2. Tipos de tratamientos superficiales por plasma.

En los tratamientos por plasma se puede llevar a cabo procesos de erosión/degradación y depositación de especies químicas, así como una competencia de ambos. Estos procesos se pueden generar dependiendo del gas o monómero que se emplee, por ejemplo si se utilizan gases oxidativos, como el O_2 se favorece la erosión. En caso que se empleen monómeros, entonces se lleva a cabo la depositación de un recubrimiento polimérico del espesor de unos cuantos nanómetros, a este último proceso se le conoce como polimerización por plasma.

2.3.3 Polimerización por plasma

Se denomina polimerización por plasma al proceso donde ocurre la formación de un recubrimiento polimérico bajo la influencia del plasma, con el fin de producir nuevos materiales. Mediante la polimerización por plasma se pueden depositar recubrimientos delgados sobre un sustrato base.

La elección del material a depositar y las condiciones de operación del plasma, determinan las características de la superficie modificada, la cual puede ser, hidrófoba, hidrófila, antiadherente, anticorrosiva, etc.

Este tipo de polimerización se caracteriza porque:

- a. Los parámetros del plasma influyen en las propiedades del polímero.
- b. El monómero utilizado en la polimerización por plasma no tiene que tener un grupo funcional para ser polimerizado por ejemplo, un doble enlace.
- c. No se requieren catalizadores para llevar a cabo la polimerización
- d. Las cantidades de polímero que se producen son muy pequeñas en relación a otros métodos de síntesis. El método solo permite preparar recubrimientos muy delgados, los cuales son depositados en la superficie de diferentes tipos de sustratos, tales como partículas.
- e. Los recubrimientos delgados depositados en la superficie del sustrato presentan cierto grado de entrecruzamiento, se adhieren fuertemente a la superficie del sustrato y son películas libres de poros.

La polimerización se lleva a cabo mediante varias etapas de reacción, las cuales se describen a continuación [32]:

Iniciación. En esta etapa los átomos y radicales libres son producidos por las colisiones de iones y electrones con moléculas del monómero, o por disociación de los monómeros adsorbidos sobre la superficie de la muestra.

Propagación. La propagación es la formación de la cadena polimérica: Esto puede tener lugar tanto en fase gaseosa así como en la superficie del sustrato.

Terminación. Esta etapa también puede tener lugar en la fase gaseosa o en la superficie del sustrato, es un proceso similar a la propagación, pero termina ya sea con el producto final o cerrando la cadena polimérica.

Los polímeros obtenidos mediante polimerización por plasma no necesariamente tienen una estructura y composición idéntica a los polímeros obtenidos por otras técnicas de polimerización. La estructura del polímero formado mediante plasma depende de los diferentes parámetros requeridos en el proceso de polimerización, en la Figura 3 se comparan las estructuras obtenidas mediante polimerización convencional y por plasma.

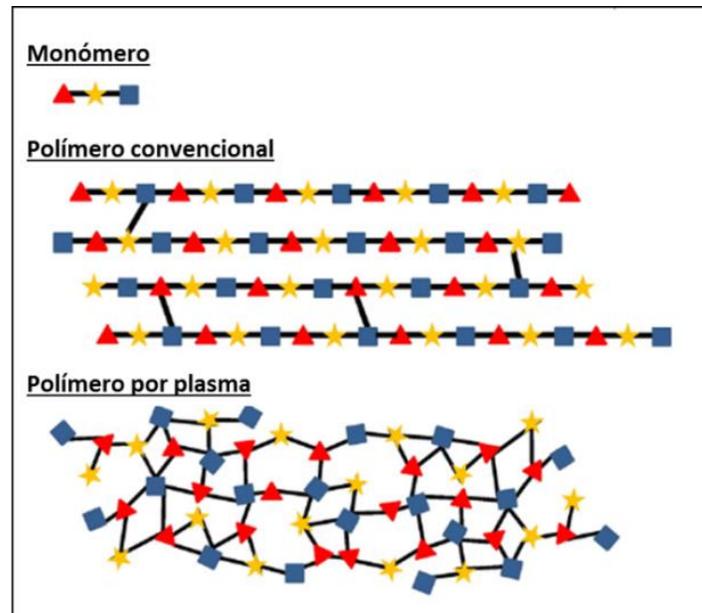


Figura 3. Esquema de comparación entre un polímero convencional y un polímero obtenido por plasma [33].

Ventajas de los procesos por plasma:

- Permite recubrir un amplio número de materiales como polímeros, metales, cerámicos.
- La modificación se limita a la capa superior del material, sin afectar sus propiedades en masa.
- La modificación generada por el plasma es en gran medida independiente de la estructura química o reactividad del material.
- Una amplia gama de grupos funcionales se pueden introducir en la superficie, variando el gas o monómero que se utiliza.
- En general, la modificación es bastante uniforme sobre el sustrato.

Las propiedades de las películas polimerizadas por plasma tienen múltiples aplicaciones en diversas áreas por ejemplo, la electrónica, biomédica, óptica, textil, etc.

Por ejemplo en un estudio Cao y col. [34] llevaron a cabo la modificación de nanopartículas de sílice mediante el uso de un plasma de radiofrecuencia, mediante descargas de argón/monómero, a una potencia de plasma de 15 a 30W, los monómeros utilizados fueron estireno, etileno e isopropanol, por medio de TEM observaron el espesor del recubrimiento que fue de entre 2 y 70 nm, finalmente concluyeron que el espesor del recubrimiento se puede controlar a través del tiempo de deposición y que este no siempre es uniforme.

Zhu y col. [35] modificaron nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) mediante polimerización por plasma usando como monómero ácido acrílico, las condiciones utilizadas fueron una potencia de plasma de 70 W, una presión de 20 Pa y un tiempo de tratamiento de 60 minutos, como resultado obtuvieron una mejora en el comportamiento de dispersión de las nanopartículas utilizando como solvente etilenglicol y demostraron que la polimerización por plasma es un método eficaz para el recubrimiento de nanopartículas.

En otro estudio Shi y col. [36] mediante modificación por plasma depositaron pirrol sobre la superficie de nanotubos de carbón, el experimento se llevó a cabo en un reactor de plasma a una presión de 30 Pa y una potencia de plasma de 10 W, durante 30 minutos, como resultados obtuvieron recubrimientos ultradelgados del polímero de 2 a 7 nm de espesor. Durante el proceso, ellos controlaron la velocidad de deposición para obtener espesores de polímero más uniformes sobre la superficie de las nanopartículas.

Por otra parte Ramos-de-Valle y colaboradores [37] modificaron nanofibras de carbono (CNF) por medio de polimerización por plasma, depositando un recubrimiento de poliestireno (PS) sobre la superficie de las nanofibras, las condiciones empleadas fueron, una presión de 2.5 Pa, a diferentes tiempos de modificación: 30, 60 y 120 minutos así como a distintas potencias 50, 100 y 150 W. Posteriormente prepararon nanocompuestos de PS/CNF con cuatro concentraciones diferentes de CNF (0.5, 1, 3 y 5 % en peso). Dando como resultado que el

recubrimiento ultradelgado de PS, cambió el carácter hidrófobo a ligeramente hidrófilo de las CNF, y mejoró la dispersión de las nanofibras en la matriz de PS, además de que aumentó la compatibilización nanofibra-matriz polimérica, como resultado el módulo de tracción aumentó.

En otro trabajo Neira-Velázquez y col. [38] modificaron nanoarcillas utilizando plasma de etileno, debido a la complejidad de la morfología laminar de las nanoarcillas, que impide la entrada de etileno en la arcilla, se empleó una estrategia de dos pasos para llevar a cabo la modificación química superficial de las nanoarcillas, el tratamiento se llevó a cabo a 100 W durante 60 min, utilizando un generador de RF de 13.65 MHz. Las nanoarcillas se modificaron con éxito, cambiando la naturaleza de la arcilla hidrófila a organófila e hidrófoba, así como también se logró la introducción de moléculas de etileno entre las capas de la nanoarcilla con la estrategia de dos pasos, el primero fue la exposición de la arcilla a moléculas de gas de etileno a presión alta seguido de la modificación química superficial de la nanoarcilla en plasma de etileno.

En el presente trabajo también se modificaran por plasma las nanopartículas de cobre, depositando sobre ellas polímeros delgados, con la finalidad de hacerlas compatibles hacia matrices poliméricas acrílicas y obtener así nanocompuestos con buenas propiedades térmicas y antibacterianas.

2.4. Nanocompuestos

Un nanocompuesto está formado principalmente por dos o más materiales, uno generalmente inorgánico que se encuentra en menor proporción con dimensiones nanométricas (1-100 nm) y un material orgánico llamado matriz polimérica que se encuentra en mayor proporción. Entre los materiales inorgánicos más utilizados se encuentran las nanoarcillas, las nanofibras, los nanotubos de carbono así como las nanopartículas metálicas [39].

Los nanocompuestos muestran un comportamiento diferente al de los materiales compuestos con estructuras micrométricas, debido a que la unidad estructural presenta un tamaño pequeño (nm), mostrando una elevada relación superficie/volumen. Las propiedades de los materiales

dependen, en gran parte, de la morfología y características interfaciales. En general, la existencia de interacciones fuertes entre el polímero y la nanocarga, depende del método de obtención del nanocompuesto, así como de una buena dispersión, lo cual conduce a una mejora de las propiedades barrera, mecánicas, térmicas, fisicoquímicas, ópticas, antimicrobianas, etc.

2.5. Preparación de nanocompuestos

Se han desarrollado varios métodos para la preparación de nanocompuestos. De acuerdo con los diferentes procesos estos se dividen en: Mezclado en fundido, mezclado en solución y polimerización *in situ* [40, 41].

2.5.1. Mezclado en fundido

El procedimiento consiste en mezclar a alta temperatura el polímero junto con las nanopartículas utilizando un extrusor doble husillo o un mezclador mecánico que genera fuerzas de cizallamiento. Se le considera como el método estándar para la preparación de nanocompuestos ya que es compatible con los procesos industriales utilizados para producir plásticos de gran consumo, como la inyección y la extrusión. Tiene, además la ventaja desde el punto de vista medio ambiental que no cuenta con ningún inconveniente sobre el uso de disolventes orgánicos ya que no los requiere. [42]

2.5.2. Mezclado en solución

El método consiste en dispersar las nanopartículas en un solvente en el cual se encuentra solubilizado el polímero. La dispersión de las nanopartículas se lleva a cabo aplicando ondas de ultrasonido el cual genera que los aglomerados de las nanopartículas se fragmenten y por lo tanto genera una mejor distribución de ellas dentro del polímero, la solución de polímero y nanopartículas, se vacía en un molde, posteriormente el solvente contenido en la solución se evapora a condiciones ambientales o bien colocando el molde conteniendo la solución en una estufa de vacío. Una vez eliminado o evaporado el solvente da lugar a la formación del nanocompuesto [43].

2.5.3. Polimerización *in situ*

La síntesis *in situ* consiste en dispersar cargas inorgánicas en el medio de reacción, posteriormente llevar a cabo la polimerización, por lo que se puede garantizar en la mayoría de los casos, una buena dispersión de la carga de la matriz polimérica. Existen tres procesos principales de síntesis *in situ* para la fabricación de nanocompuestos poliméricos [40]:

- a) Utilización de iones metálicos como precursores iniciales de nanopartículas.
- b) Las nanopartículas son dispersadas en el precursor polimérico, posteriormente la mezcla resultante se polimeriza.
- c) Mezclado de precursores de nanopartículas y monómeros de polímero con un iniciador y disolvente adecuado.

Las ventajas del uso de la polimerización *in situ* con respecto a otros métodos son:

- Una dispersión directa y más fácil de las nanopartículas en las matrices poliméricas.
- Mejora de las interacciones interfaciales entre los dos componentes.
- Se tiene la posibilidad de utilizar nanopartículas de menor costo [41].

El uso de los nanocompuestos está en rápido crecimiento, aunque los mecanismos de acción de las nanopartículas a base de un metal dentro del sistema biológico complejo apenas están en proceso de entendimiento. Ha sido reconocido en particular por muchas industrias el potencial benéfico de los materiales con nanopartículas de cobre debido a su fuerte actividad antimicrobiana contra un amplio espectro de bacterias, virus, hongos y por su baja frecuencia de estos a desarrollar resistencia.

Los nanocompuestos poliméricos representan un gran interés en los últimos años debido a que muestran una notable mejora en las diferentes propiedades del material por lo que tienen una gran ventaja en comparación con el polímero convencional. Algunas de las propiedades que se incrementan cuando las partículas se encuentran dispersas homogéneamente en la matriz polimérica son: resistencia al calor y a la flama [44,45] así como propiedades de barrera [46], mecánicas, físicas [47], químicas y antimicrobianas [48], las cuales estarán determinadas por la composición, la micro-estructura y las interacciones interfaciales de los elementos del

nanocompuesto [49]. Esto le permite al nuevo material tener diferentes aplicaciones como puede ser en la industria alimenticia, electrónica, óptica, mecánica así como en el área médica.

Ante la perspectiva mundial con respecto al grave problema de las infecciones nosocomiales, es necesario el desarrollo de nuevos materiales de uso médico con agentes antibacterianos efectivos. Sin embargo, la mayoría de los agentes utilizados industrialmente (sales cuaternarias de amonio, soluciones salinas de metales, y antibióticos) son tóxicos o muestran ser poco efectivos. En contraste, las nanopartículas de cobre han mostrado ser el candidato ideal como agentes antimicrobianos efectivos ya que puede reducir significativamente poblaciones bacterianas que se adhieren fácilmente a una variedad de superficies, controlando así los riesgos de infección [50]. Sin embargo, para que estas nanopartículas se consideren agentes antimicrobianos no tóxicos deben estar ancladas dentro de una matriz polimérica [51].

Uno de los trabajos realizados en el campo de los nanocompuestos poliméricos, es el de Peng y col. [52] en donde se llevó a cabo la preparación de un nanocompuesto a base de nanopartículas de cobre utilizando polietileno de baja densidad (PEBD) como matriz polimérica, y utilizando ciclohexano como disolvente para preparar el nanocompuesto por solución. Como primer punto se realizó la disolución de nanopartículas de cobre y el PEBD en el disolvente y se mantuvo bajo agitación durante una hora; obteniendo una mezcla la cual fue secada a vacío hasta la volatilización del disolvente, por otra parte también prepararon el mismo nanocompuesto pero por la técnica de extrusión. Finalmente se compararon los resultados obtenidos para ambos nanocompuestos. Se observó en el SEM/EDX que los nanocompuestos preparados por solución presentaron una mejor dispersión de las nanopartículas en comparación con el obtenido por extrusión el cual presentó aglomerados. Mediante DSC se comparó la temperatura de cristalización, obteniendo que en ambos nanocompuestos la temperatura de cristalización disminuyó en función del contenido de las nanopartículas de cobre.

Por otro lado, también se han realizado estudios de nanocompuestos con propiedades antimicrobianas empleando nanopartículas de plata, por ejemplo Pinto y col. [53] prepararon nanocompuestos de celulosa/nanopartículas de plata (nAg), uno de los nanocompuestos fue

preparado con celulosa vegetal utilizando 0.57% en peso de nAg, mientras que el segundo nanocompuesto fue preparado con celulosa bacteriana (la cual es un polímero obtenido por fermentación con microorganismos), éste presentaba 0.44% de nAg, la actividad microbiana fue evaluada utilizando los siguientes microorganismos *Staphylococcus aureus* y *Klebsiella pneumoniae* mediante un método cuantitativo, como resultado obtuvieron que el nanocompuesto que presentó 100% de inhibición fue el nanocompuesto con celulosa bacteriana, los resultados pueden deberse a los métodos de síntesis o a los diferentes sustratos empleados. De acuerdo con los resultados obtenidos llegaron a la conclusión de que el nanocompuesto celulosa/plata puede tener aplicaciones clínicas interesantes en la cicatrización de heridas, biopelículas y recubrimientos de materiales biomédicos.

Cady y col. [50] prepararon nanocompuestos a base de fibras de celulosa, las cuales fueron recubiertas con nanopartículas de cobre y de plata, los nanocompuestos preparados a base de cobre, presentaron alta resistencia a organismos patógenos, mientras que en los de plata no se observó este comportamiento, además también presentaron buena compatibilidad hacia células animales. Por su parte, Tejeda y col. [54] desarrollaron un sistema para fabricar un polvo cristalino bioactivo que contenía nanopartículas de cobre con una actividad microbicida de amplio espectro. El proceso, desarrollado en la empresa española TOLSA, consiste en embeber las nanopartículas de cobre en fibras de mineral de sepiolita, las nanopartículas de cobre existentes en la superficie de las fibras se adhiere directamente a la membrana celular de los microorganismos. Como han podido observar con el microscopio, una vez que se localiza en la superficie celular, penetra en el interior donde, a causa de su toxicidad, produce la muerte de la célula. Su efecto se ha observado que funciona contra los dos tipos de bacterias existentes, Gram (+) y Gram (-). Por ello el rango de aplicaciones que tendría es muy amplio.

Kandare y col. [55] por su parte, estudiaron la estabilidad térmica del nanocompuesto de polimetilmetacrilato/cobre/hidroximetacrilato, preparado por la técnica de mezclado en solución utilizando acetona como el disolvente empleado y 3% en peso de las nanopartículas de cobre, por otra parte también prepararon el nanocompuesto utilizando la técnica de mezclado en fundido y utilizando 4% en peso de las nanopartículas de cobre. Finalmente obtuvieron como resultado que el nanocompuesto preparado mediante mezclado en solución

tuvo un incremento de 45°C aproximadamente en la temperatura a la cual se pierde el 50% del polímero original por lo que hubo una mejora en la estabilidad térmica del nanocompuesto.

En otro trabajo Huang y col. [56] prepararon un nanocompuesto con nanopartículas de cobre utilizando poliácido itacónico y ácido acrílico, el método de obtención del nanocompuesto fue mezclado en solución utilizando como disolvente dimetilformamida (DMF), una vez solubilizado el polímero y las nanopartículas, la mezcla fue vertida en placas, una vez evaporado el disolvente, las películas fueron reducidas en borohidruro de sodio (NaBH₄), posteriormente fueron secadas a vacío a temperatura ambiente. Los resultados de las mediciones indicaron los iones de cobre se transformaron en nanocristales por la reducción química *in situ*, también se encontró que mediante esta técnica de preparación de nanocompuestos, se formaron pocos aglomerados de nanopartículas.

Longano y col. [57] desarrollaron un nanocompuesto para aplicaciones de empaque de alimentos. El nanocompuesto está constituido por nanopartículas de cobre incrustadas en ácido poliláctico (PLA) preparados en solución con 1.5% en peso de nanopartículas, como resultados obtuvieron mediante TEM el diámetro de partícula es cual fue de 36 nm, por XPS se estudió la composición superficial de la películas en donde se encontró C, Cu y O principalmente, los autores, también evaluaron la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos frente a la bacteria *Pseudomonas*, donde obtuvieron que los nanocompuestos de PLA/nCu mostraban menor proliferación de las *Pseudomonas* en comparación con la matriz polimérica, esta evidencia experimental es prometedora para un posible uso de nCu embebidas en una matriz de PLA en empaques de alimentos, ya que la presencia de las nanopartículas de cobre impide la proliferación de las *Pseudomonas*.

Singhal y col. [58] emplearon el método de reducción química para sintetizar el nanocompuestos nCu/ nanotubos de carbono de pared múltiple (CNT), mediante rayos x indicaron la presencia de nCu en el material, por TEM se obtuvo el tamaño de partícula el cual fue de 20 hasta 50 nm, por ultimo evaluaron la actividad antimicrobiana del material utilizando *Providencia* sp y *Bacillus* sp, utilizaron el método de difusión en disco en el cual consiste en medir la zona de inhibición, la cual es indicativa de la actividad antimicrobiana de

la sustancia que se está probado, como resultado se encontró que la bacteria *Providencia sp* es más susceptible al nanocompuesto. Debido a la alta susceptibilidad de esta bacteria es posible desarrollar nanocompuestos Cu/CNT para combatir las infecciones bacterianas causadas por esta especie.

Zhong y col. [59] desarrollaron un nanocompuesto a base de carboximetil celulosa (CMC)/nanopartículas de cobre. El material se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) donde se obtuvo el diámetro de partícula el cual fue de entre 10 y 20 nm, mediante análisis de EDX se confirmó la formación de nanopartículas de cobre dentro de la matriz, ellos evaluaron las propiedades antimicrobianas del material contra *Escherichia coli*, el método consistió en preparar diluciones de la bacteria del frente al nanocompuesto donde obtuvieron una actividad antimicrobiana efectiva contra el microorganismo y encontraron hasta un 100% de inhibición, por lo que la aplicación de este tipo de nanomateriales puede comprender el área biomédica, empaque de alimentos, entre otros.

Xue y col. [60] prepararon un nanocompuesto a base de PELBD/nanopartículas de cobre con 5, 15 y 30% en peso de éstas, mediante SEM observaron la morfología esférica de las nanopartículas, así como la buena dispersión que presentaron las nanopartículas de cobre en los nanocompuestos, por TGA se pudo demostrar que se mejoró la estabilidad térmica de los nanocompuestos, la temperatura de descomposición aumentó conforme se incrementó la adición de las nanopartículas, para finalizar evaluaron la actividad antimicrobiana de dichos nanocompuestos frente a *Staphylococcus aureus*, los nanocompuestos se incubaron con una suspensión de las bacterias a 37°C, como resultados obtuvieron que a mayor porcentaje de nanopartículas mayor fue la tasa bactericida. Una de las posibles aplicaciones de este tipo de nanocompuestos, es en la producción de películas para empaque.

En la Tabla 1 se muestran las cantidades de nanopartículas de cobre utilizadas en algunos trabajos de investigación publicados, las cuales pueden variar desde 1.5 hasta 30% en peso.

Tabla1. Comparación de la cantidad de % en peso de nCu utilizadas en diferentes trabajos de investigación.

Nanocompuestos	% en peso de nCu utilizadas
PEBD/ nCu [44]	6.25, 12.5 y 18.75
PLA/ nCu [58]	1.5
PELBD/ nCu [61]	5, 15, 30
LDPE/ nCu [42]	2, 6, 10, 13 y 17

2.6. Matrices poliméricas acrílicas

Los polímeros acrílicos son obtenidos por adición, derivados de esteres acrílicos y metacrílicos con catalizadores tipo peróxido, constituyen un grupo de macromoléculas que presentan muchas de las propiedades requeridas para su empleo en el campo de los barnices ya que manifiestan propiedades adhesivas óptimas con respecto a otros materiales. Generalmente las resinas acrílicas son incoloras y transparentes, los materiales presentan alta estabilidad al estar en contacto con agentes ambientales [61].

2.6.1. Polimetilmetacrilato (PMMA)

Se le considera como el polímero acrílico más importante, es un termoplástico lineal, sindiotáctico y debido a que carece de estereoregularidad es amorfo, ya que sus grupos laterales son voluminosos (Figura 4). Se polimeriza generalmente en bloque, emulsión, suspensión o disolución. El procedimiento de síntesis a emplear dependerá del uso final que se le desea dar al polímero.

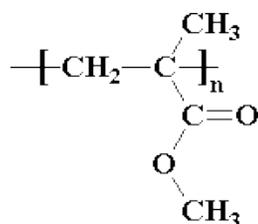


Figura 4. Estructura del PMMA

El PMMA, compite en cuanto a aplicación con otros plásticos como el policarbonato (PC) o el poliestireno (PS), pero el PMMA se destaca frente a otros plásticos en propiedades como resistencia a la intemperie, transparencia y resistencia al rayado.

Aplicaciones de PMMA en emulsión: recubrimientos, adhesivos, lubricantes con aplicación textil, cuero y pinturas; en suspensión: moldeo de piezas (inyección o extrusión), tiene gran importancia en la industria automotriz [62].

El PMMA es un polímero de gran versatilidad. La adición de nanopartículas para la formación de un nanocompuesto abre la posibilidad de obtener nuevas aplicaciones en diversas aéreas industriales por ejemplo en la electroquímica, óptica, textil, biológica y médica.

2.6.2. Copolímero Estireno-Acrilonitrilo

El SAN (estireno acrilonitrilo) es un copolímero conformado de estireno y acrilonitrilo (ver Figura 5), ofrece propiedades mecánicas, resistencia química y resistencia al calor superiores en comparación con la resina de poliestireno de uso general. El producto tiene niveles comparables de impacto, resistencia térmica y química con el PMMA.

Materiales a base de estireno ofrecen características únicas de durabilidad, alto rendimiento, versatilidad de diseño, simplicidad de producción, y economía, son estables a solventes orgánicos, álcalis, ácidos débiles, aceites y grasas. Sus propiedades de impacto, así como las de tensión y flexión, son mejores gracias a las propiedades del acrilonitrilo en la mezcla, los copolímeros a base de estireno, ofrecen muy buenas cualidades de aislamiento, y cuentan con una estructura más bien amorfa que resulta fácil de procesar y presentan además, la capacidad de ser reciclados. En muchos casos, el estireno ayuda a crear productos que son muy singulares, y para los cuales hay pocos sustitutos efectivos.

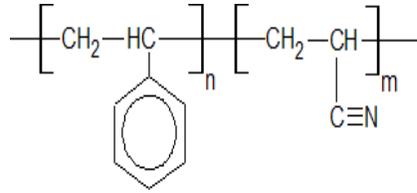


Figura 5. Estructura del copolímero de estireno-acrilonitrilo.

Entre las principales aplicaciones del SAN se encuentran: fabricación de artículos para el hogar, médicos (equipos de diálisis desechables) y en la industria alimenticia también es muy utilizado, ya que cuenta con una excelente propiedad barrera contra la humedad y el CO₂, por lo que es utilizado como empaque para alimento.

III. HIPOTESIS

Es posible modificar por plasma la superficie de las nanopartículas de cobre, las cuales deberán presentar buena interacción química con polímeros acrílicos para obtener nanocompuestos con buenas propiedades térmicas y antimicrobianas, esto debido a que grupos funcionales presentes en los recubrimientos depositados por plasma sobre las nanopartículas son afines a los grupos funcionales presentes en las matrices poliméricas.

Las películas preparadas de los nanocompuestos serán expuestas a un plasma de aire, lo que permitirá erosionar parte del polímero superficial y como consecuencia, las nanopartículas de cobre queden más expuestas a la superficie y tengan mayor acción antimicrobiana.

IV. OBJETIVOS

4.1. Objetivos

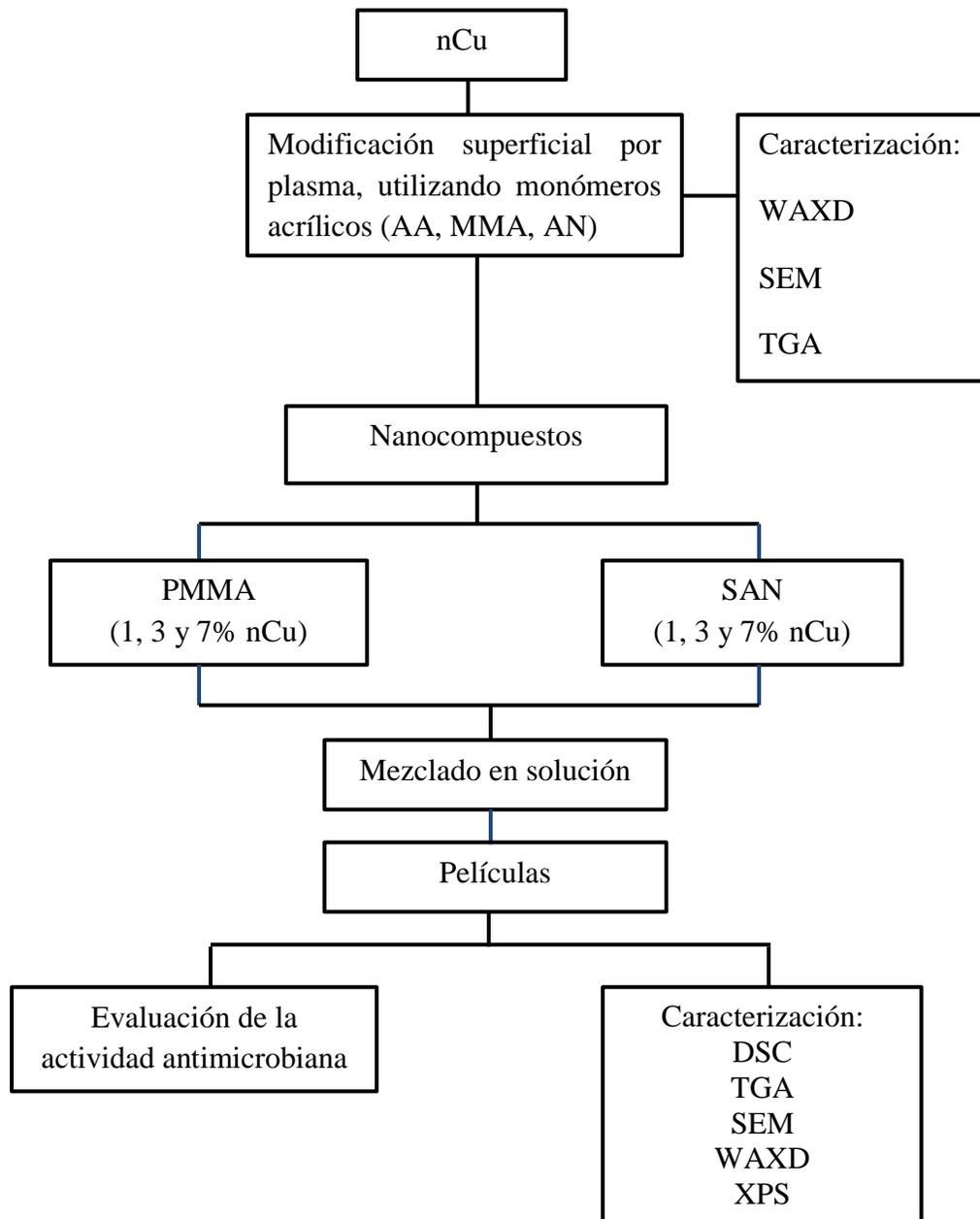
- Modificar nanopartículas de cobre por el método de polimerización por plasma para hacerlas más compatibles hacia matrices poliméricas.
- Erosionar por plasma de aire la superficie de los nanocompuestos de PMMA/nCu y SAN/nCu con la finalidad de aumentar sus propiedades bactericidas y antifúngicas.

4.2. Objetivos particulares

1. Modificar por plasma nanopartículas de cobre utilizando monómeros acrílicos.
2. Caracterización química y morfológica de las nanopartículas de cobre.
3. Preparar nanocompuestos de PMMA/nCu y SAN/nCu por mezclado en solución.
4. Evaluar mediante microscopia electrónica de barrido la morfología de los nanocompuestos.
5. Exponer los nanocompuestos a plasma de aire para remover polímero superficial y obtener superficies con alta actividad antimicrobiana.
6. Caracterización de los nanocompuestos mediante difracción de Rayos X, TGA, DSC y XPS.
7. Evaluar la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos frente a *Pseudomonas aeruginosa* y *Aspergillus niger*.

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales, métodos de la modificación superficial por plasma, métodos de obtención de los nanocompuestos a partir de matrices poliméricas acrílicas, erosión superficial por plasma de aire de los diferentes nanocompuestos, así como la evaluación de la actividad antimicrobiana y el empleo de diferentes técnicas de caracterización. A continuación se presenta un esquema general del desarrollo experimental llevado a cabo en este trabajo:



5.1. Materiales

Se utilizaron nanopartículas de cobre provenientes de la casa comercial Skyspring nanomaterials Inc. (USA), las cuales presentan morfología esférica, una pureza de 99.8% y un diámetro promedio de 25 nanómetros. Los reactivos requeridos para llevar a cabo la modificación por plasma, así como los materiales utilizados para la preparación de los nanocompuestos son los siguientes:

Reactivos para la modificación química de las nanopartículas de cobre:

- Ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$), $\text{PM}=72.06$ g/mol, pureza 99%, marca Sigma Aldrich.
- Metilmetacrilato ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), $\text{PM}=100.12$ g/mol, pureza 99%, marca Sigma Aldrich.
- Acrilonitrilo ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), $\text{PM}=53.06$ g/mol, pureza 99%, Sigma Aldrich.

Reactivos para la preparación de los nanocompuestos:

- Polimetilmetacrilato (PMMA), $(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$
- Estireno-acrilonitrilo (SAN), $(\text{C}_8\text{H}_8)_n-(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_m$
- Cloroformo (CHCl_3), pureza de 99.8%, marca Sigma Aldrich.
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), pureza 99.5%, marca Sigma Aldrich.

5.2. Métodos

5.3. Modificación superficial de nanopartículas de cobre mediante plasma de acrílicos

La modificación superficial de las nanopartículas de cobre se llevó a cabo en un reactor de plasma de radiofrecuencia (RF) de 13.56 Mhz, los diferentes componentes del reactor de plasma se describen en la Figura 6.

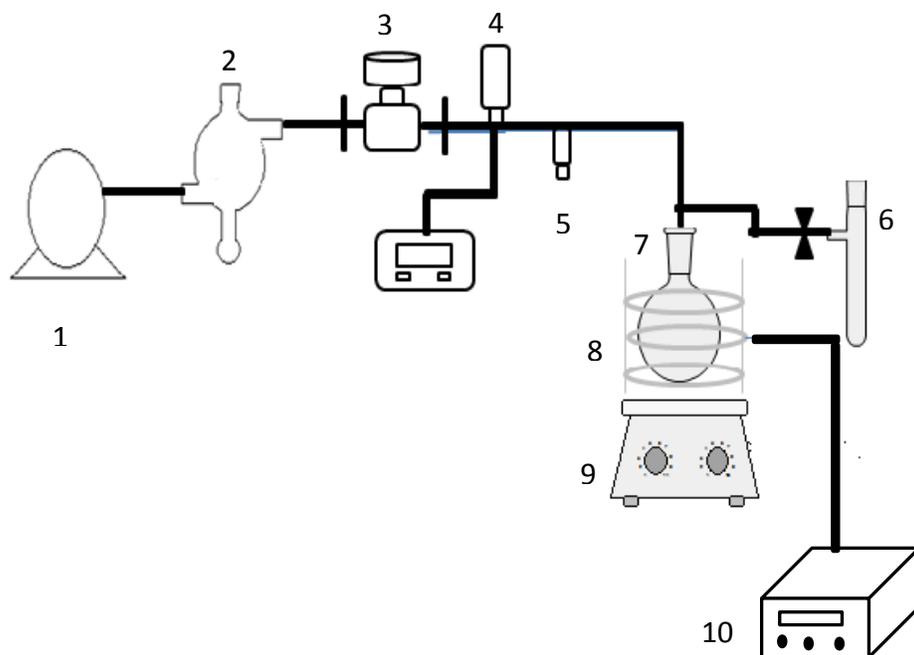


Figura 6. Esquema del sistema de plasma de radiofrecuencia. 1) Bomba mecánica de vacío, 2) trampa de vidrio, 3) válvula de control general, 4) medidor de presión, 5) válvula de liberación de vacío, 6) contenedor de monómero, 7) reactor de plasma de vidrio, 8) bobina de cobre, 9) parrilla de agitación, 10) Generador de plasma de RF (13.56 MHz).

La modificación superficial por plasma de las nCu se llevó a cabo empleando tres monómeros acrílicos diferentes: Ácido acrílico (AA), metilmetacrilato (MMA) y acrilonitrilo (AN). En primer lugar se pesaron 3g de las nanopartículas de cobre, las cuales fueron introducidas al reactor de plasma (en este caso se utilizó un matraz bola de vidrio de 250 mL de capacidad, de fondo redondo). Dentro del reactor se colocó un agitador magnético, esto con el propósito de que las nCu tuvieran una agitación más homogénea durante su modificación química, como segundo paso el reactor fue sellado, la bomba de presión se accionó para generar el vacío hasta alcanzar una presión de 2.9×10^{-1} mbar, una vez estabilizada la presión, la válvula del contenedor del monómero se abrió hasta alcanzar una presión de 3.8×10^{-1} mbar, para que la cámara quedara saturada con el monómero, éste se dejó circulando durante 10 minutos antes de encender el plasma, una vez transcurrido éste tiempo, el plasma se encendió a una potencia determinada y las nanopartículas fueron modificadas durante 60 minutos, una vez finalizado el tratamiento se apagó el generador de plasma y el sistema fue despresurizado. Las muestras de nCu modificadas fueron removidas del reactor y almacenadas en viales de vidrio para su

posterior caracterización química, térmica y morfológica. Las condiciones que se utilizaron para los tratamientos de las nanopartículas fueron; una presión del sistema de 3.8×10^{-1} mbar, una potencia de plasma de 50 W y un tiempo de tratamiento de 60 minutos.

Para obtener la estructura química de los polímeros depositados por plasma. Se realizaron tres experimentos, bajo las mismas condiciones experimentales mencionadas arriba, sólo que en lugar de colocar nanopartículas de cobre dentro del reactor, ahora se colocó medio gramo de Bromuro de Potasio (KBr), en cada uno de los tres experimentos se utilizaron los monómeros: ácido acrílico, metilmetacrilato y acrilonitrilo, se llevó a cabo el proceso de polimerización por plasma y en cada caso, los polímeros formados se depositaron en la superficie de las partículas del KBr, estos experimentos se realizaron con la finalidad de obtener partículas de KBr recubiertas con cada uno de los polímeros depositados por plasma, posteriormente se hicieron pastillas con el KBr recubierto por los polímeros de plasma para obtener los espectros de infrarrojo y determinar la estructura química de cada uno de los polímeros depositados por plasma.

La caracterización de las nanopartículas de cobre, se llevó a cabo mediante Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

5.3.1. Prueba de dispersión de las nanopartículas

Se pesaron 30 mg de las nanopartículas de cobre modificadas, así como las nanopartículas sin modificar en viales de vidrio a los cuales se les añadió 5 mL de agua destilada, posteriormente fueron introducidos en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. Se obtuvieron fotografías antes y después de la dispersión de las soluciones en ultrasonido.

También se obtuvieron fotografías de las soluciones que habían sido puestas en ultrasonido 60 días después de que fueron almacenadas en el laboratorio; la prueba se realizó con la finalidad de evaluar la estabilidad de las nanopartículas en función del tiempo.

5.4. Preparación de nanocompuestos

Para la preparación de los nanocompuestos se empleó la técnica de mezclado en solución que consiste básicamente en dispersar las nanopartículas de cobre en un solvente en el cual se encuentra solubilizado el polímero, una vez eliminado o evaporado el solvente da lugar a la formación del nanocompuesto. En este trabajo, se utilizaron dos matrices poliméricas acrílicas, Polimetilmetacrilato (PMMA) y Estireno-acrilonitrilo (SAN) las cuales se mezclaron con nanopartículas de cobre sin modificar y modificadas por plasma de metilmetacrilato (nCu MMA) y acrilonitrilo (nCu AN) respectivamente.

5.4.1. Preparación de nanocompuestos con Polimetilmetacrilato (PMMA)

Se pesaron 250 mg de PMMA en un vial de vidrio, después fueron agregados 3.5 mL de cloroformo (CHCl_3), la mezcla se agitó hasta que el polímero estuviera completamente solubilizado, posteriormente se agregó la concentración deseada (1, 3 y 7%) de las nanopartículas de cobre las cuales previamente fueron dispersadas durante 15 minutos en 1 mL de cloroformo, a continuación las nanopartículas fueron dispersadas en la solución durante tres tiempos de 5 minutos cada uno con ayuda de una punta ultrasónica y 3 tiempos de 5 minutos en un baño de ultrasonido, los tiempos fueron alternados, esto para lograr una mejor dispersión de las nanopartículas en la solución, una vez dispersadas, el contenido del vial fue vaciado en un molde de vidrio y el solvente fue evaporado a temperatura ambiente con la finalidad de obtener la película del nanocompuesto, una vez obtenido el nanocompuesto, éste fue colocado en una estufa de vacío a una temperatura de 60°C durante 4 horas para eliminar cualquier traza de disolvente presente.

5.4.2. Preparación de nanocompuestos con Estireno-acrilonitrilo (SAN)

Se pesaron 500 mg de SAN en un vial de vidrio de 10 ml, posteriormente se adicionaron 3.5 ml de acetona agitando hasta que el polímero quedará completamente disuelto, después fueron incorporadas a la solución polimérica, las nanopartículas de cobre las cuales se encontraban también dispersas en acetona y se prosiguió a sonificar bajo el mismo esquema con el cual fueron sonificadas las soluciones de PMMA, luego fueron vaciadas en un molde de vidrio y el solvente fue eliminado. Las concentraciones usadas para la preparación de películas con ambas matrices acrílicas, tanto de nanopartículas de cobre sin modificar como nanopartículas

de cobre modificadas fueron 1, 3 y 7% en peso. Finalmente todas las películas de los nanocompuestos, fueron puestas en una estufa de vacío a una temperatura de 60°C con la finalidad de eliminar cualquier resto de solvente presente.

Los nanocompuestos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

5.5. Erosión superficial por plasma de los nanocompuestos poliméricos

Este método fue utilizado principalmente con la finalidad de erosionar la superficie del nanocompuesto dejando más expuestas las nanopartículas de cobre a la superficie, para que estas puedan tener una mayor interacción con diferentes microorganismos. En esta técnica se empleó un plasma de aire, y las condiciones empleadas fueron: una potencia del plasma de 100W y un tiempo de erosión de 60 minutos.

Las muestras fueron colocadas en un sujetador de plástico para que las películas estuvieran en posición vertical para que el tratamiento fuera por ambas caras, posteriormente fueron introducidas en un reactor de plasma de forma cilíndrica, el cual fue sellado herméticamente, posteriormente, la bomba de vacío fue encendida hasta que el sistema alcanzó una presión base de 2.6×10^{-2} mBar. Las películas se mantuvieron en estas condiciones durante 3 horas con el propósito de que se eliminara cualquier traza de disolvente que pudiera estar aún presente en las películas, después de ese tiempo, se inició con el tratamiento por lo que se procedió a encender el generador de RF, y se ajustó a una potencia de plasma de 100W y las muestras fueron erosionadas durante 60 minutos, una vez terminado el tratamiento el generador de plasma fue apagado y las muestras removidas del reactor, para su posterior caracterización. En la Figura 7 se muestra la fotografía del reactor de plasma empleado, en el interior se pueden visualizar las películas de los nanocompuestos.

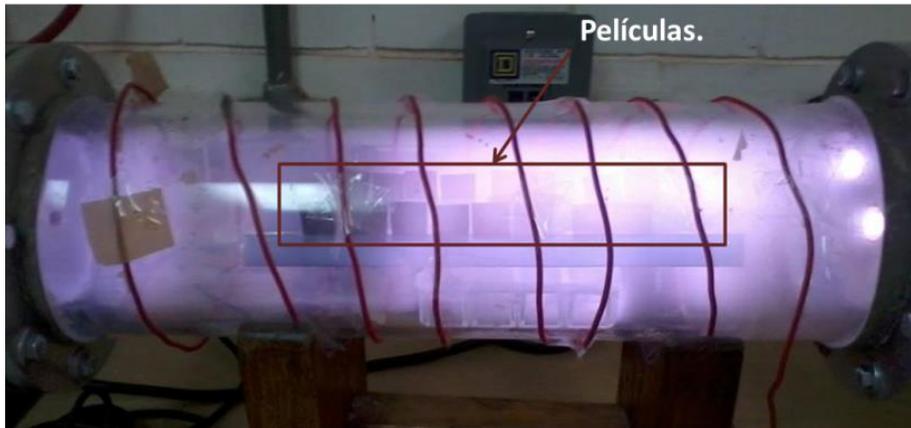


Figura 7. Reactor de plasma de aire con películas de nanocompuestos de PMMA y SAN.

Las películas de los nanocompuestos fueron pesadas antes y después del tratamiento por plasma de aire, esto con la finalidad de medir la erosión experimentada por los polímeros durante el tratamiento por plasma.

5.6. Técnicas de caracterización

5.6.1. Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)

Para la realización de la técnica, en el caso de las nanopartículas, estas fueron colocadas sobre un portamuestra de manera uniforme y cubriendo completamente la parte circular interna del portamuestra.

Por otra parte para el estudio de los nanocompuestos, éstos fueron adheridos en el centro del portamuestra con ayuda de plastilina. El portamuestras es de aluminio, su diámetro interno es de 16 mm y el espesor interno es de 2.5 mm.

Fue empleado un difractómetro marca Siemens modelo D-500, con un voltaje de 35kV, una intensidad de filamento de 25 mA, el intervalo de barrido utilizado en el análisis fue de 20-80° en una escala 2θ a una velocidad de 0.2 grados/segundo.

5.6.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro Nicolet Magna 5500. Para obtener los espectros de infrarrojo de KBr recubierto con Poliácido acrílico (PAA), Polimetilmetacrilato (PMMA) y Poliacrilonitrilo (PAN). La preparación de la muestra consistió en elaborar una pastilla con el polvo de KBr recubierto con los diferentes acrílicos. Para la elaboración de las pastillas, el polvo de KBr modificado se colocó en un portamuestras de acero inoxidable, posteriormente el portamuestras se colocó en una prensa donde se fue aplicando gradualmente presión hasta formar pastillas delgadas y transparentes del KBr, las cuales fueron introducidas al equipo de Infrarrojo para su posterior análisis. El análisis se realizó en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} a 20 barridos.

5.6.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para el análisis se necesitaron aproximadamente 10 mg de la muestra (de las nanopartículas o nanocompuestos), las condiciones a las cuales fueron sometidas son: una rampa de calentamiento de 10°C/min, de temperatura ambiente (25°C) a 600°C en atmósfera de nitrógeno y de 600 a 800°C en atmósfera de oxígeno. Los análisis se llevaron a cabo en un analizador TGA Q500 de TA Instruments.

5.6.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para este estudio se usó un equipo DSC 2920 de la marca TA Instruments, pesando de 10 a 20 mg de los nanocompuestos poliméricos, los cuales fueron analizados desde temperatura ambiente hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/ minuto. En cada análisis las muestras fueron calentadas dos veces, el primer calentamiento fue para borrar la historia térmica del material.

5.6.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para el análisis de las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL-JMS-7401F, con voltajes de 0.5-30 kV y una resolución de 1 nm, lo que permite observar la morfología y dispersión de las nanopartículas. La preparación de las nanopartículas consistió en dispersar una pequeña cantidad de estas en acetona o etanol, posteriormente se tomaron unas gotas de esta solución las cuales se depositaron sobre una rejilla de cobre, se eliminó el

solvente a temperatura ambiente y posteriormente se realizó el análisis, las micrografías se obtuvieron utilizando un voltaje de 30 kV, una distancia de trabajo de 5.6 nm y magnificaciones de 300000x.

Para el caso de los nanocompuestos de PMMA y SAN estos fueron introducidos en nitrógeno líquido para después ser fracturadas, debido a que las muestras no son conductoras se les aplicó un recubrimiento de Au-Pd mediante un equipo de “sputtering” con lo que se aseguró una buena observación. Las micrografías se obtuvieron a un voltaje de 6 kV, una distancia de trabajo de 6 nm y magnificaciones de 5000x.

5.6.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El análisis se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer modelo ESCA/SAM/SIM/AUGER PHI 560, las dimensiones de la muestra fueron de: un área de 10x10 mm y un espesor de 4 mm, la muestra es colocada en el portamuestras con ayuda de cinta adhesiva de doble cara, posteriormente la muestra adherida al portamuestra, se introduce en la cámara del equipo, finalmente se realiza el análisis el cual consiste en obtener los espectros de XPS en un barrido amplio de energía (0-1400 eV), para cuantificar los elementos químicos presentes en la superficie, las muestras fueron bombardeadas mediante una fuente de rayos X de aluminio (Al K α) con una energía de 1486.6 eV.

5.7. Pruebas microbiológicas

Para la evaluación de la actividad antimicrobiana de las muestras con y sin tratamiento de plasma se utilizaron los siguientes materiales.

5.7.1. Materiales

Medios de cultivo:

- Agar nutritivo, marca Bioxon.
- Agar papa dextrosa, marca Bioxon.
- Caldo nutritivo, marca Bioxon.

Reactivos:

- Fosfato de potasio monobásico KH_2PO_4 , marca Fermont.
- Fosfato de potasio dibásico K_2HPO_4 , marca Fermont.
- Cloruro de sodio, NaCl , marca J. T. Baker.
- Tabletas de Ringer, marca Merck.

Equipos:

- Incubadora/Shaker, marca MRC, modelo LM-570.
- Campana de flujo laminar, Nuair, modelo NU_126_400.
- Autoclave, marca MRC, modelo STE-TIN-23.

5.7.2. Preparación de las soluciones

Solución amortiguadora de fosfatos (PBS). Para preparar 100 mL de dicha solución se agregan: 79.62 mg de Fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), 159.3 mg de fosfato de potasio dibásico (K_2HPO_4) y 876.6 mg de cloruro de sodio (NaCl). La solución amortiguadora de fosfatos (PBS) debe tener un pH final de 7.2 ± 0.1 , de no ser así, se debe ajustar el pH con una solución de NaOH .

Solución Ringer. Se prepara a partir de una tableta marca Merck la cual se disuelve en 500 mL de agua desionizada y está compuesta por 2.25 g/L de cloruro de sodio (NaCl), 0.105 g/L cloruro de potasio (KCl) 0.12 g/L de cloruro de calcio (CaCl_2) y 0.05 g/L de bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Agar nutritivo: se prepara en base a las indicaciones del producto (para un litro se disuelven 23 g de agar nutritivo). Una vez preparadas las soluciones fueron esterilizadas antes de su uso en una autoclave a una presión de 2.1 mbar y una temperatura de 121°C durante una hora. El agar estéril es vaciado en cajas Petri como se observa en la Figura 8, para ser utilizadas posteriormente en las pruebas.



Figura 8. Placas de agar nutritivo.

Cepas:

Para la realización de la técnica se utilizaron los siguientes microorganismos adquiridos en la American Type Culture Collection (ATCC):

- *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC No. 13388)
- *Aspergillus niger* (ATCC No. 6275)

Cultivo: *Pseudomonas aeruginosa* es un aerobio obligado, que crece con facilidad en los medios de cultivo. Se desarrolla a temperaturas entre 10 y 42°C, aunque su temperatura óptima de crecimiento es de 35 a 37 °C. Los cultivos de *Pseudomonas aeruginosa* pueden mostrar varios tipos de colonias: lisas, rugosas, mucoides, redondas o alargadas.

Pertenece a la familia *Pseudomonadaceae* son bacilos gramnegativos rectos o curvos (bastoncillos) pueden aparecer aislados, en pares o en cadenas, con un diámetro de 0.6 a 2 µm. Son aerobios, no esporulados, móviles. Poseen de 1 a 3 flagelos polares.

La mayoría de las infecciones que produce son hospitalarias, y en pacientes inmunodeprimidos o con alteraciones de las barreras normales (piel y mucosas) como quemaduras, cirugía, cateterismo. Además de la resistencia a los agentes antimicrobianos, también son muy resistentes a los desinfectantes.

Aspergillus niger. Este hongo presenta micelio tabicado y ramificado así como conidióforos no ramificados y abultados en el ápice, con múltiples esterigmas pardos. Es un hongo saprófito que puede comportarse como patógeno agresivo.

Debido a las infecciones nosocomiales por *Aspergillus*, este microorganismo ha pasado a ocupar un papel importante como agente de micosis oportunistas del enfermo inmunodeprimido.

Cultivo: Se realiza en medio de Sabouraud y papa dextrosa agar (PDA). Los cultivos deben hacerse seriados, por ser estos hongos contaminantes del medio ambiente. El período de incubación es de aproximadamente 1 a 3 días a 28°C, pues las colonias se desarrollan rápidamente, observándose las clásicas cabezas aspergilares, las colonias son color negro o marrón muy oscuro; el reverso puede variar de incoloro a amarillo.

5.8. Evaluación de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos acrílicos contra *Pseudomonas aeruginosa*

Se determinó la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos que fueron sometidos a erosión por plasma, así como de los nanocompuestos sin erosionar frente a *P. aeruginosa* mediante la técnica de dilución en PBS (ASTM 2149) “Método de prueba estándar para la determinación de la actividad antimicrobiana de agentes antimicrobianos inmovilizados bajo condiciones de contacto dinámico”.

Preparación del inóculo. Un día antes a la realización de la técnica, se prepara el inóculo resembrando el microorganismo en este caso *P. aeruginosa* en 2 mL de caldo nutritivo estéril en un tubo de cultivo, a continuación se agregan 100 µL de un inóculo previo de la bacteria, posteriormente el tubo es incubado de 16 a 18 horas a una temperatura de 37°C en una incubadora con agitación. Después del tiempo requerido para el crecimiento de la bacteria se mide la absorbancia del inóculo en un espectrofotómetro UV-VIS a una longitud de onda de 600 nm, si la absorbancia es de 0.020 representa una concentración de 2×10^7 UFC (Unidades Formadoras de Colonias). Posteriormente se realizan diluciones del inóculo hasta obtener una concentración final de 2×10^5 UFC.

Procedimiento. Antes de iniciar la evaluación de la actividad antimicrobiana, los nanocompuestos erosionados como los no erosionados fueron esterilizados mediante luz UV por 15 minutos de cada lado.

Posteriormente en un matraz Erlenmeyer de 250 mL previamente esterilizado se agregan 50 mL del inóculo en PBS de 2×10^5 UFC, a continuación se le agrega uno de los nanocompuestos, el matraz es agitado e inmediatamente se toman 100 μ L de la solución los cuales se colocan en un tubo eppendorf que contiene 900 μ L de la solución de PBS y es agitado en un vortex, para después tomar 100 μ L los cuales se inocularon en una placa de agar nutritivo, a 37°C de 16 a 18 horas. Mientras tanto, el matraz es incubado a 37°C con agitación constante (140 rpm) durante dos horas, una vez pasado el tiempo se repite la primera parte del experimento y de igual manera las placas inoculadas son incubadas utilizando las mismas condiciones. La determinación antimicrobiana se realizó por triplicado para cada uno de los nanocompuestos. Una vez pasado el tiempo de incubación se realiza el conteo de las colonias y se calcula el porcentaje de inhibición utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de inhibición} = \frac{\text{UFC Blanco} - \text{UFC muestra}}{\text{UFC Blanco}} \times 100$$

Dónde:

UFC Blanco: Número de colonias en el compuesto sin nanopartículas

UFC muestra: Número de colonias en el nanocompuesto.

5.9 Evaluación de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos acrílicos contra *Aspergillus niger*

Preparación del inóculo. Para la obtención del inóculo, se recuperaron esporas del hongo en este caso *A. niger* conservadas en placas con agar papa dextrosa (PDA) mediante lavados con agua destilada, la solución final se lavó y centrifugó dos veces utilizando de nuevo agua destilada, esto a 8500 rpm/ 4°C por 20 minutos, una vez terminados los ciclos, el inóculo, éste

es conservado en 100 mL de solución Ringer, a partir de esta solución se prepararon diluciones hasta obtener una concentración de 3×10^5 UFC.

Procedimiento. En cajas Petri por triplicado se depositaron los diferentes nanocompuestos acrílicos, previamente esterilizados por luz UV, agregando sobre la muestra 50 μ L del inóculo con una concentración de 10^5 UFC, posteriormente se coloca un cubreobjetos sobre la película y la caja Petri es tapada. Las cajas se incuban durante 24 horas en una incubadora con atmósfera húmeda, para después de dicho tiempo, la película es lavada con solución Ringer, y 100 μ L se siembran en agar-papa-dextrosa (PDA) y se incuban durante 48-72 horas.

Después del tiempo de incubación se realiza el conteo de UFC del control, el blanco y los nanocompuestos (muestra) para calcular el porcentaje de inhibición con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de inhibición} = \frac{UFC \text{ Blanco} - UFC \text{ muestra}}{UFC \text{ Blanco}} \times 100$$

Dónde:

UFC Blanco: número de colonias del compuesto sin nanopartículas

UFC muestra: número de colonias del nanocompuesto.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se describen de forma general, los nombres utilizados en este trabajo, para las nanopartículas de cobre y para los nanocompuestos de PMMA y SAN y que serán empleados para la discusión de los resultados.

Tabla 2. Abreviaturas para nombrar a las diferentes muestras empleadas en este trabajo.

Etiquetas para las nanopartículas	Descripción
NCu	Nanopartículas de cobre sin modificar
nCu AA	Nanopartículas de cobre modificadas a 50W por una hora en plasma de ácido acrílico.
nCu MMA	Nanopartículas de cobre modificadas a 50W por una hora en plasma de metilmetacrilato
nCu AN	Nanopartículas de cobre modificadas a 50W por una hora en plasma de acrilonitrilo.
Etiquetas para los nanocompuestos	Descripción
PMMA nCu MMA 1%	Nanocompuesto de PMMA con 1% de nCu modificadas con plasma de metilmetacrilato.
PMMA nCu MMA 3%	Nanocompuesto de PMMA con 3% de nCu modificadas con plasma de metilmetacrilato.
PMMA nCu MMA 7%	Nanocompuesto de PMMA con 7% de nCu modificadas con plasma de metilmetacrilato.
SAN nCu AN 1%	Nanocompuesto de SAN con 1% de nCu modificadas con plasma de acrilonitrilo.
SAN nCu AN 3%	Nanocompuesto de SAN con 3% de nCu modificadas con plasma de acrilonitrilo.
SAN nCu AN 7%	Nanocompuesto de SAN con 7% de nCu modificadas con plasma de acrilonitrilo.

(PMMA nCu MMA 1%) _E	Nanocompuesto erosionado por plasma de aire de PMMA con 1% de nCu modificadas con plasma de metilmetacrilato.
(PMMA nCu MMA 3%) _E	Nanocompuesto erosionado por plasma de aire de PMMA con 3% de nCu modificadas con plasma de metilmetacrilato.
(PMMA nCu MMA 7%) _E	Nanocompuesto erosionado por plasma de aire de PMMA con 7% de nCu modificadas con plasma de metilmetacrilato.
(SAN nCu AN 1%) _E	Nanocompuesto erosionado de SAN con 1% de nCu modificadas con plasma de acrilonitrilo.
(SAN nCu AN 3%) _E	Nanocompuesto erosionado por plasma de aire de SAN con 3% de nCu modificadas con plasma de acrilonitrilo.
(SAN nCu AN 7%) _E	Nanocompuesto erosionado por plasma de aire de SAN con 7% de nCu modificadas con plasma de acrilonitrilo.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización de las nanopartículas de cobre así como de los nanocompuestos obtenidos. Primero se presentan los resultados correspondientes a las nanopartículas las cuales fueron sometidas a la modificación por polimerización por plasma y su comparación con las que no fueron tratadas. Por TGA se demostró que un recubrimiento orgánico fue depositado sobre las nanopartículas de cobre mediante polimerización por plasma, mediante SEM se observó la morfología de las nanopartículas antes y después de la modificación, y mediante WAXD se determinó la estructura cristalina de las nanopartículas de cobre. En segundo lugar se presentan los resultados obtenidos para los nanocompuestos que fueron erosionados mediante plasma y su comparación con los nanocompuestos sin erosionar. Mediante WAXD se observó la estructura cristalina de los nanocompuestos y el efecto de la presencia de nanopartículas de cobre dentro de la matriz polimérica. Por SEM se observó la dispersión de las nanopartículas en el polímero

y su exposición por efecto del plasma, mientras que en el TGA se determinó la estabilidad térmica de los nanocompuestos, por espectroscopia XPS se determinaron los elementos químicos presentes en la superficie de los diferentes nanocompuestos. Finalmente se presentan los resultados del efecto de la erosión superficial de los nanocompuestos sobre las propiedades antimicrobianas.

6.1. Modificación superficial de nCu por polimerización por plasma

Las nanopartículas de cobre (nCu) fueron modificadas superficialmente por plasma mediante el uso de tres monómeros acrílicos: ácido acrílico (AA), metilmetacrilato (MMA) y acrilonitrilo (AN). El objetivo fue depositar un recubrimiento polimérico delgado sobre la superficie de las nanopartículas, con la finalidad de hacerlas más compatibles hacia el PMMA y SAN, así como mejorar su dispersión en éstos polímeros.

En la Figura 9 se muestran los colores que puede adquirir el reactor de plasma durante el tratamiento con los diferentes monómeros empleados: rosa para el ácido acrílico, azul para el metilmetacrilato y morado para el acrilonitrilo. El color que adquiere el plasma es debido a las diferentes especies excitadas que se forman y a la formación de radicales libres con cada uno de los monómeros.

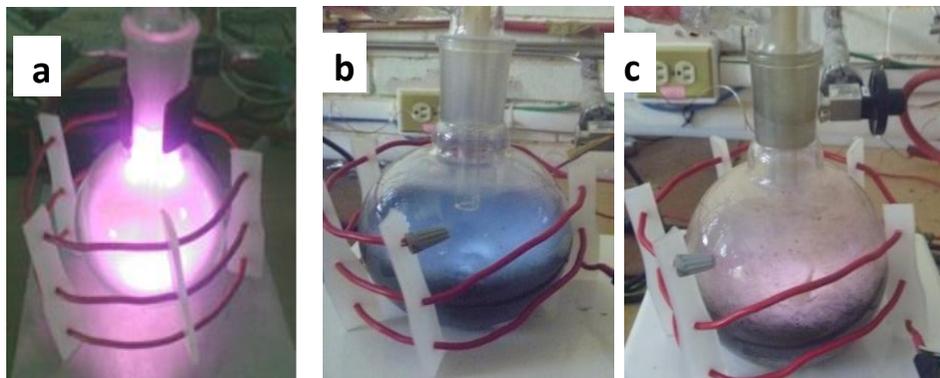


Figura 9. Modificación de nCu por plasma de a) AA, b) MMA y c) AN.

6.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se presentan las micrografías de las nanopartículas de cobre sin modificar, así como las nanopartículas modificadas nCu AA, nCu MMA, y nCu AN obtenidas mediante SEM, en las que se puede observar que las nanopartículas se encuentran en forma de racimos o aglomerados. En la Figura 10a se presenta la micrografía de las nCu, se observa una morfología semiesférica de la nanopartícula, mientras que en la Figura 10b se presenta la micrografía de las nCu AA, se aprecia que un recubrimiento depositado sobre la superficie de las nanopartículas como resultado de la polimerización por plasma de ácido acrílico, cuyo espesor varía entre 8-10 nm.

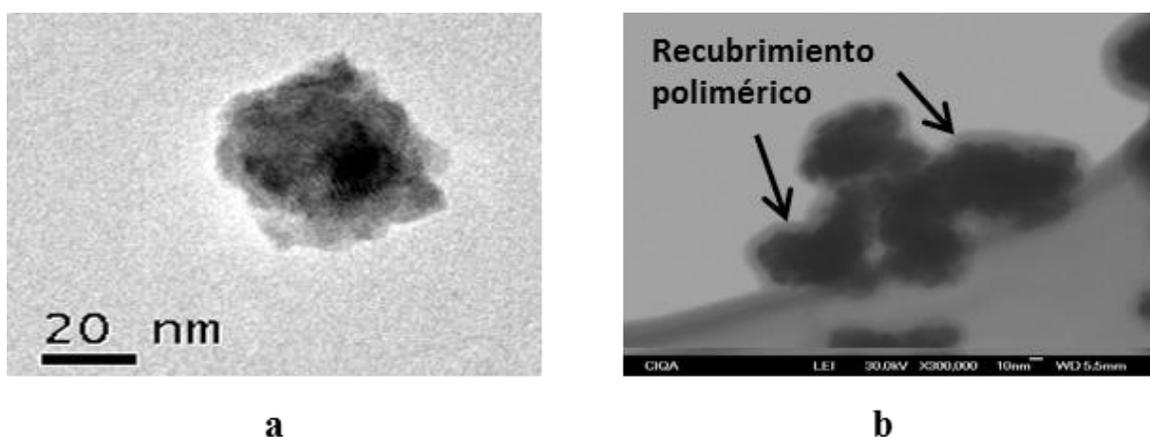


Figura 10. Micrografías obtenidas por SEM de a) nCu y b) nCu AA.

En la Figura 11b se presenta la micrografía de nanopartículas de cobre modificadas por metilmetacrilato (nCu MMA) donde se observa un recubrimiento ultradelgado sobre la superficie de las nanopartículas 3-6 nm, así como una morfología esférica de la nanopartícula. Los recubrimientos aplicados mediante plasma no solamente pueden recubrir aglomerados de nanopartículas sino también partículas individuales como se muestra en este caso.

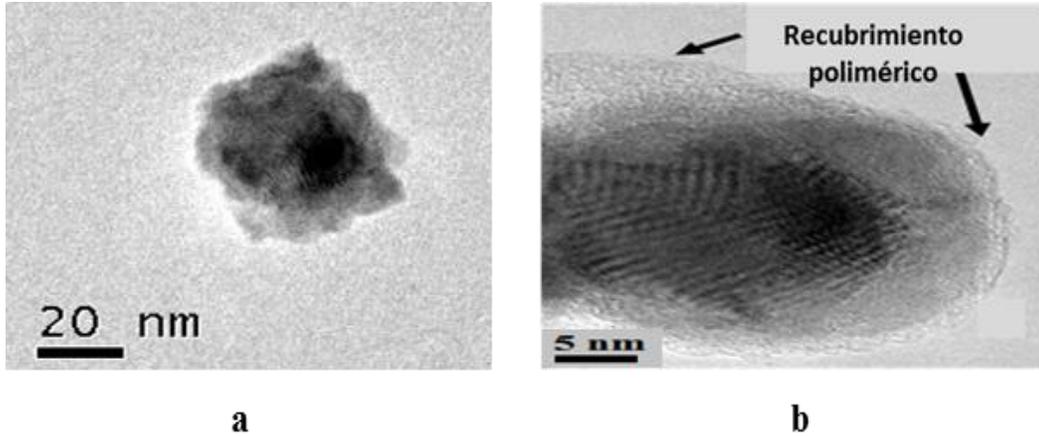


Figura 11. Micrografías obtenidas por SEM de a) nCu y b) nCu MMA.

El recubrimiento puede estar unido químicamente a la nanopartícula por enlaces covalentes, ya que durante el tratamiento por plasma se generan algunos radicales libres de cobre en la superficie de la nanopartículas y estos radicales libres pueden interactuar químicamente con el recubrimiento polimérico depositado por plasma. Aunque parte del recubrimiento puede también estar anclado físicamente a la superficie de la nanopartícula, en este trabajo no se hicieron estudios más profundos para evaluar la forma en que la nanopartícula está unida al recubrimiento polimérico aplicado por plasma. Por otra parte en la Figura 12b (nCu AN), se observa que el recubrimiento fue depositado en las nanopartículas, las cuales se encuentra en forma de racimo, dicho recubrimiento mostró un espesor entre 8 y 12 nm.

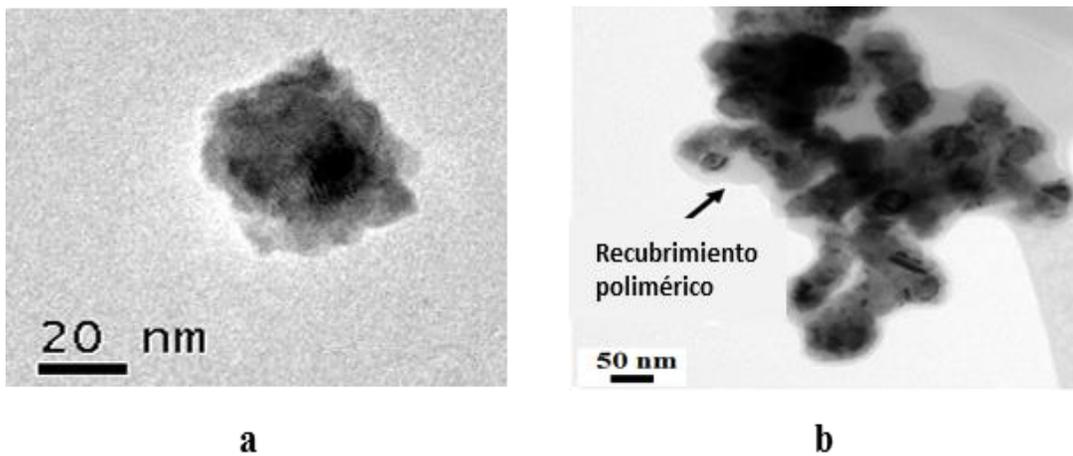


Figura 12. Micrografías obtenidas por SEM de a) nCu y b) nCu AN.

En estos recubrimientos aplicados mediante plasma se comprobó nuevamente que no sólo pueden recubrir partículas, sino también aglomerados de nanopartículas como fueron observadas en las imágenes mediante SEM.

En un trabajo reportado por Borjas y col. [64] nanofibras de carbón fueron introducidas a un equipo de ultrasonido antes de su modificación en un reactor de plasma, esto con la finalidad de romper antes los aglomerados, para que las nanofibras pudieran ser modificadas por plasma de una forma más individual, y no tanto como aglomerados. En este trabajo de tesis, sin embargo, las nanopartículas de cobre no tuvieron algún tratamiento previo para romper los aglomerados, antes del tratamiento por plasma. Es por esta razón parte de las nanopartículas fueron modificadas como racimos de partículas, sin embargo se pudo observar algunas una gran cantidad de partículas que no formaban parte de algún aglomerado o racimo, es decir fueron modificadas como partículas individuales. En este trabajo las partículas estuvieron en agitación durante el proceso de modificación, donde una barra magnética fue empleada para producir un movimiento constante de las nanopartículas durante el proceso de modificación.

6.1.2. Análisis Infrarrojo

Por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se determinó la estructura química de los recubrimiento poliméricos depositados sobre polvo de bromuro de potasio KBr. En las figuras de la 13 a la 15 se presentan los espectros de infrarrojo para los recubrimientos con Ácido poliacrílico (AA), Polimetilmetacrilato (PMMA) y Poliacrilonitrilo (PAN). Las condiciones de polimerización por plasma para recubrir el KBr, fueron las mismas utilizadas para la modificación de las nanopartículas de cobre, la finalidad de utilizar KBr es para obtener un espectro más claro de cada uno de los polímeros depositados por plasma, ya que en trabajos previos realizados en el grupo de plasma, se ha encontrado que cuando se hace el análisis químico directamente sobre las nanopartículas metálicas, los grupos que conforman el polímero tienen poca intensidad y en algunos casos, dichos grupos químicos se pueden perder entre las señales químicas correspondientes a las señales propias de las nanopartículas de cobre, es por esta razón que en este trabajo se optó por depositar directamente los polímeros sobre la superficie de las partículas de KBr, y de esta forma

obtener los espectros de infrarrojo de los diferentes polímeros obtenidos por plasma, ésta metodología de análisis ya ha sido aplicada en el pasado por diferentes autores [64,65].

En la Figura 13 se presenta el espectro de infrarrojo para el ácido poliacrílico (AA), se pueden observar las bandas características de este polímero. Las bandas localizadas alrededor de 3408 y 1400 cm^{-1} corresponden al estiramiento O-H, mientras que las bandas de absorción en 1457, 2920 y 2855 cm^{-1} se atribuyen a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H, correspondientes a grupos metilo y metileno. La banda en 1710 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo (C=O) lo que confirma la presencia del polímero de ácido acrílico, ya que el políácido acrílico contiene en su estructura química el grupo carbonilo [66,67].

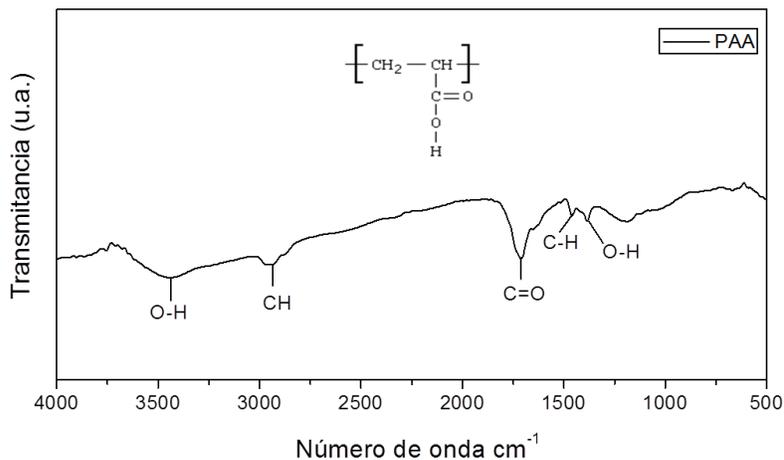


Figura 13. Espectro de FTIR para PAA depositado por plasma en KBr.

Por otra parte en el espectro de FTIR para el PMMA (Figura 14), se observa la banda del grupo carbonilo (C=O) en aproximadamente 1730 cm^{-1} presente en la estructura del PMMA, las señales entre 3000 y 2900 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del estiramiento del enlace C-H de los grupos metilo y metileno (CH_3 , CH_2), también se aprecia la banda a 1457 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico de los grupos CH_2 , la banda en 3400 cm^{-1} se atribuye al estiramiento O-H [68,69].

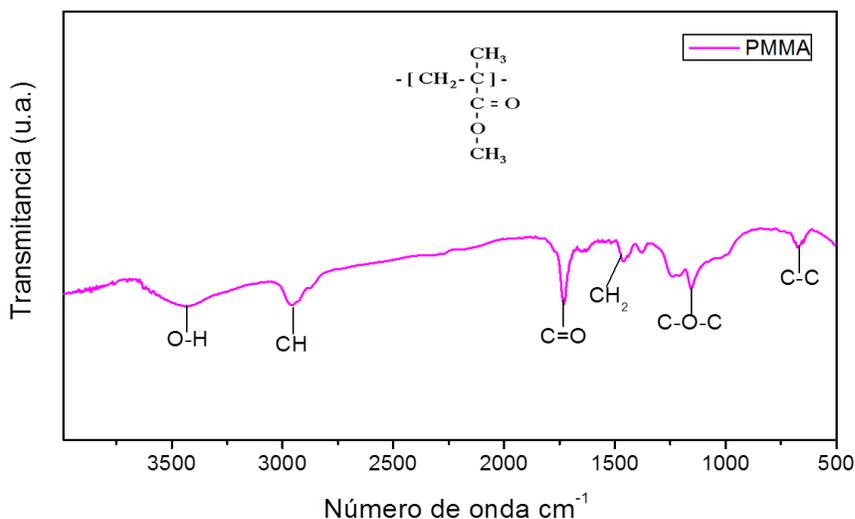


Figura 14. Espectro de FTIR para PMMA depositado por plasma en KBr.

Finalmente en la Figura 15, se muestra el espectro para el PAN, se observa la presencia del grupo nitrilo $-\text{C}\equiv\text{N}$ característico del PAN que aparece en 2250 cm^{-1} . La banda de absorción que corresponde a la amina se muestra en 3437 cm^{-1} , y que corresponde al estiramiento simétrico del enlace N-H. Las bandas en 2950 y 1465 cm^{-1} representan al estiramiento de los grupos metilo y metileno. Finalmente la banda a 1634 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del grupo N-H [65].

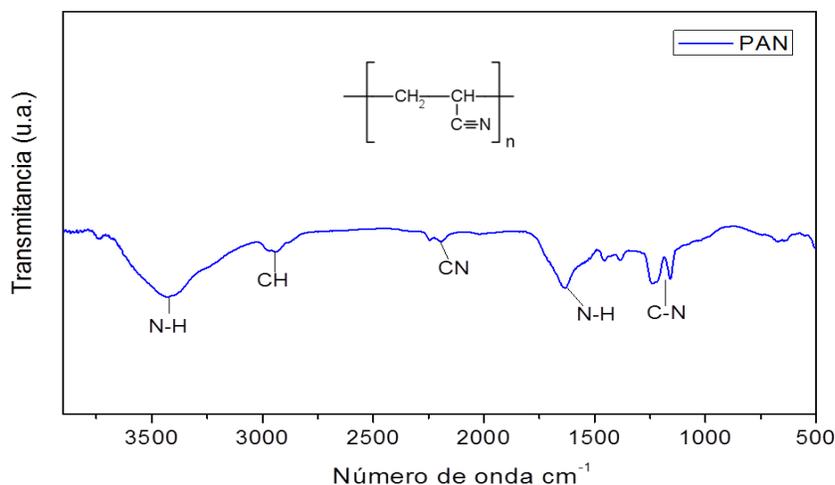


Figura 15. Espectro de FTIR PAN depositado por plasma en KBr.

Es importante mencionar, que el polímero depositado por plasma no es químicamente igual que un polímero obtenido por síntesis convencional. En el polímero sintetizado por plasma no se emplean iniciadores químicos y el polímero puede tener cierto grado de entrecruzamiento, dependiendo de las condiciones de síntesis del mismo. El método de polimerización por plasma, produce específicamente recubrimientos muy delgados, los cuales son depositados sobre la superficie de diferentes sustratos.

6.1.3. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X fue útil para determinar si la estructura cristalina de las nanopartículas de cobre se ve afectada después de la modificación por plasma. En la Figura 16 se muestran los espectros de difracción de rayos X para las nanopartículas modificadas y sin modificar para su comparación, también se presentan los estándares de los planos cristalinos para el cobre y el óxido de cobre.

Las reflexiones de Bragg de las nanopartículas de Cu fueron observadas en el patrón de difracción de rayos X en el valor 2θ en 43.6° , 50.7° y 74.4° que representan los planos cristalinos (111), (200) y (220) de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) del cobre, se identifican también los planos cristalinos del óxido cuproso (Cu_2O) localizados en 29.9 , 37.01 , 42.61 , 62.4 y 74.4° del valor de 2θ correspondientes a los planos cristalinos (110), (111), (200), (220) y (311), y que también coinciden con los planos cristalinos reportados en la literatura [70,71].

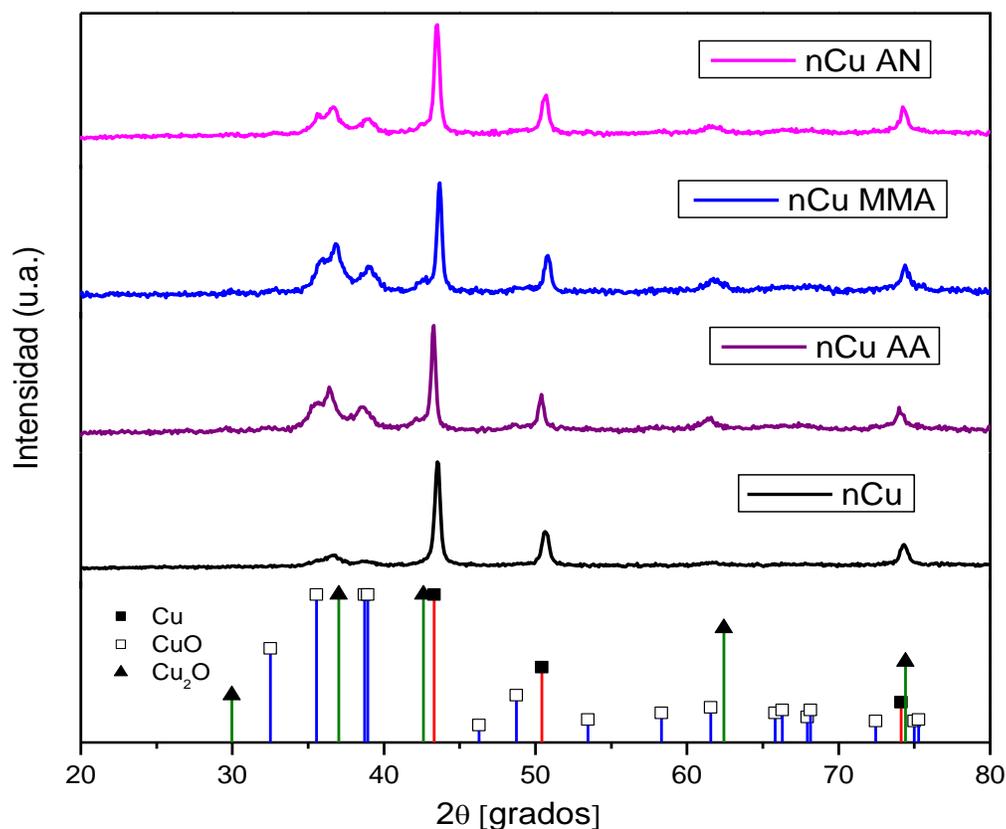
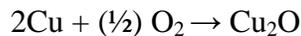


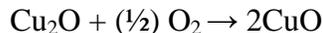
Figura 16. Difractogramas de WAXD para estándares de Cu, CuO y Cu₂O, así como de las nanopartículas de cobre sin modificar y modificadas por plasma.

En el difractograma obtenido para las nanopartículas de cobre sin modificar se puede determinar que existe desde un inicio una mezcla de cobre y óxidos de cobre, mientras que en los difractogramas para las nanopartículas modificadas por plasma: nCu AA, nCu MMA y nCu AN, se observan principalmente que los picos correspondientes para los óxidos de cobre localizados entre 35 y 40° presentaron un ensanchamiento, además de que la intensidad de las bandas de óxido de cobre se incrementó de manera considerable, debido probablemente a la presencia de oxígeno (proveniente del aire residual dentro del reactor de plasma) en el reactor durante la modificación por polimerización por plasma de las nanopartículas. El oxígeno residual reaccionó con el cobre, así como con la mezcla de óxido cúprico (CuO) y óxido cuproso (Cu₂O), presentes inicialmente en las nanopartículas lo que da como resultado que la oxidación ocurra principalmente por las siguientes reacciones reportadas en la literatura [72]:

El primer óxido en formarse es el óxido cuproso, en el cual el cobre tiene un estado de oxidación de +1:



También se puede dar lugar a la formación de óxido cúprico en el cual el cobre tiene un estado de oxidación de +2 el cual es más estable, como se muestra en las siguientes reacciones:



Por otra parte, las nanopartículas de cobre son muy susceptibles a experimentar oxidación en el medio ambiente, estas nanopartículas de cobre, generalmente son empacadas al alto vacío y una vez que se abre el paquete que las contiene, empiezan a experimentar una rápida oxidación, especialmente si no son guardadas en condiciones inertes como fue el presente caso, entonces es posible que las nanopartículas de cobre hayan experimentado la oxidación antes de haber sido sometidas al tratamiento por plasma. Algunos estudios de difracción de rayos X realizados en las nanopartículas han demostrado que estas se oxidan fácilmente en función del tiempo de almacenamiento en el laboratorio, para este estudio las nanopartículas sin modificar fueron analizadas unas semanas antes que las nanopartículas modificadas por plasma, así que es posible que hayan experimentado algo de oxidación antes del tratamiento por plasma.

6.1.4. Pruebas de dispersión y estabilidad de las nanopartículas de cobre en agua

Se realizaron pruebas de dispersión en agua de las nanopartículas sin modificar y modificadas por plasma, con la finalidad de evaluar la estabilidad de las nanopartículas frente a la corrosión. Las nanopartículas de cobre fueron colocadas en viales con agua destilada y se tomaron fotografías para evaluar el comportamiento de las mismas.

En la Figura 17 se presentan las nCu y nCu AA, nCu MMA y nCu AN, las cuales fueron añadidas a viales conteniendo agua, en las fotografías, se puede observar en general que las nanopartículas tienden a sedimentarse debido a su alta densidad, sin embargo parte de las

nanopartículas modificadas con MMA y AN permanecen en la superficie del agua ya que estos recubrimientos son de naturaleza hidrofóbica, una de las razones que se puede atribuir a la sedimentación de las nanopartículas es porque estas tienen una densidad mayor (8.9 g/cm^3) que la del agua (1.0 g/cm^3). En el caso de las nanopartículas tratadas con AA, el polímero depositado es de naturaleza hidrofílica y como consecuencia las nanopartículas pueden presentar buena interacción química con el agua, en este caso las nanopartículas modificadas con AA no permanecieron dispersas en el agua debido a su alta densidad, que es mucho mayor que la del agua; la densidad del agua es de 1.0 g/cm^3 , mientras que la densidad de las nanopartículas es de 8.9 g/cm^3 por lo que es difícil que se mantengan dispersas en el agua a pesar de que el recubrimiento de AA es compatible con el agua.

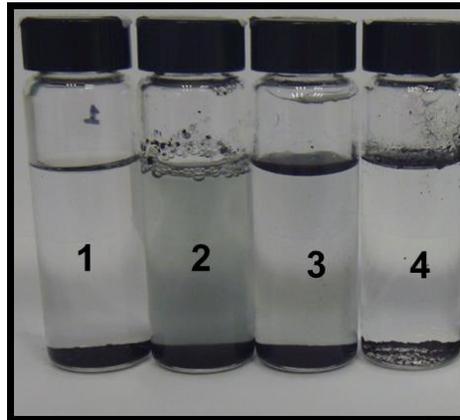


Figura 17. Comportamiento en agua de 1) nCu, 2) nCu AA, 3) nCu MMA y 4) nCu AN.

En este estudio, también se evaluó la corrosión de las nanopartículas en agua. Para realizar la evaluación de la estabilidad de las nCu, estas fueron colocadas durante 30 minutos en un baño de ultrasonido, una vez terminado el ciclo, las nanopartículas en agua se dejaron en almacenamiento en el laboratorio durante 60 días, después de este tiempo fue tomada una fotografía de dichas muestras, la fotografía se presenta en la Figura 18, lo primero que se puede destacar es que las nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) se observan oxidadas, adquiriendo un color marrón, en comparación con las nanopartículas modificadas con MMA y AN que mantienen el color oscuro.

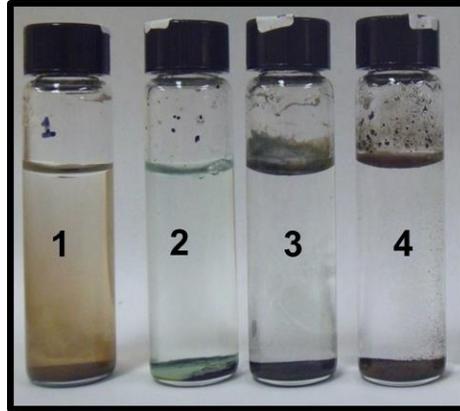


Figura 18. Comportamiento en agua de 1) nCu, 2) nCu AA, 3) nCu MMA y 4) nCu AN. Fotografía tomada 60 días después de que las muestras fueron sometidas a ultrasonido por 30 minutos.

Por otra parte las nanopartículas modificadas con AA presentaron un color verdoso lo que puede indicar oxidación o corrosión, esto pudo deberse a que el ácido poliacrílico depositado por plasma, el cual tiene cierto grado de entrecruzamiento, pudo haberse hinchado en la presencia de agua, de esta forma se tiene un recubrimiento hinchado permeable a las moléculas de agua, y estas moléculas de agua alcanzaron la superficie de las nanopartículas de cobre, iniciándose de ésta forma el proceso de corrosión de las mismas. En el caso de las nanopartículas recubiertas con MMA y AN, no se observa algún efecto de corrosión sobre las nanopartículas, esto puede atribuirse a que los recubrimientos poliméricos depositados no son solubles en agua por lo que en este caso, los recubrimientos actúan como barreras eficaces para proteger las nanopartículas contra el proceso de corrosión.

De acuerdo a estos resultados podemos indicar que el proceso con plasma, no solamente permite depositar recubrimientos compatibles hacia diferentes matrices poliméricas, sino también recubrimientos que pueden proteger de forma eficaz a las nanopartículas contra los procesos de corrosión debido a gases o vapores presentes en el medio ambiente.

Finalmente después de varios meses de realizada la prueba las nanopartículas modificadas con MMA y AN seguían sin presentar algún efecto frente a la corrosión. Esto indica que el recubrimiento polimérico aplicado por plasma, protegió la superficie de las nanopartículas, ya

que los recubrimientos depositados por plasma, generalmente presentan cierto nivel de entrecruzamiento, y la película entrecruzada protegió de forma importante a las nanopartículas contra la corrosión. En el caso de las nanopartículas modificadas con AA, es diferente ya que el AA interactúa con el agua, es posible que el recubrimiento haya experimentado cierto nivel de hinchamiento en presencia del agua y las moléculas de agua hayan penetrado el recubrimiento alcanzando la superficie de las nanopartículas, promoviéndose de esta forma la formación de sales de cobre como puede apreciarse en la Figura 18. Como conclusión de esta sección se puede decir que al recubrir las nanopartículas con un recubrimiento orgánico, se les puede proteger de manera importante contra el proceso de corrosión.

6.1.5. Análisis por TGA de las nanopartículas

Los termogramas obtenidos mediante TGA para las nanopartículas de cobre sin modificar y modificadas por plasma son presentados en la Figura 19. En esta figura se puede observar que las nanopartículas de cobre sin modificar presentan una pérdida de peso entre los 50 y 150°C, esta pérdida puede atribuirse a la presencia de óxidos de cobre presentes en la superficie de las nanopartículas, los cuales son removidos durante el calentamiento en el equipo de TGA.

Mientras que las nCu modificadas por plasma presentan una pérdida de peso importante a partir de los 200°C. La pérdida de peso se debe a la degradación térmica del recubrimiento depositado por polimerización por plasma, el cual al alcanzar su temperatura de degradación se separa de la nanopartícula. El recubrimiento de las nCu AA se degrada a partir de los 200°C, mientras que la degradación de los recubrimientos de las nCu AN y nCu MMA ocurre a partir de los 250°C, lo que indica que los recubrimientos poliméricos de AN y MMA presentan una mayor estabilidad térmica. Por otro lado al cuantificar la pérdida en peso para las nanopartículas a una temperatura de 500°C se encontró que las nCu presentan una pérdida del 3.4%, las nCu AA presentan una pérdida del 17.54%, mientras que las nCu MMA presentan una pérdida del 7.3% y finalmente las nCu AN presentaron una pérdida en peso de 17.52%.

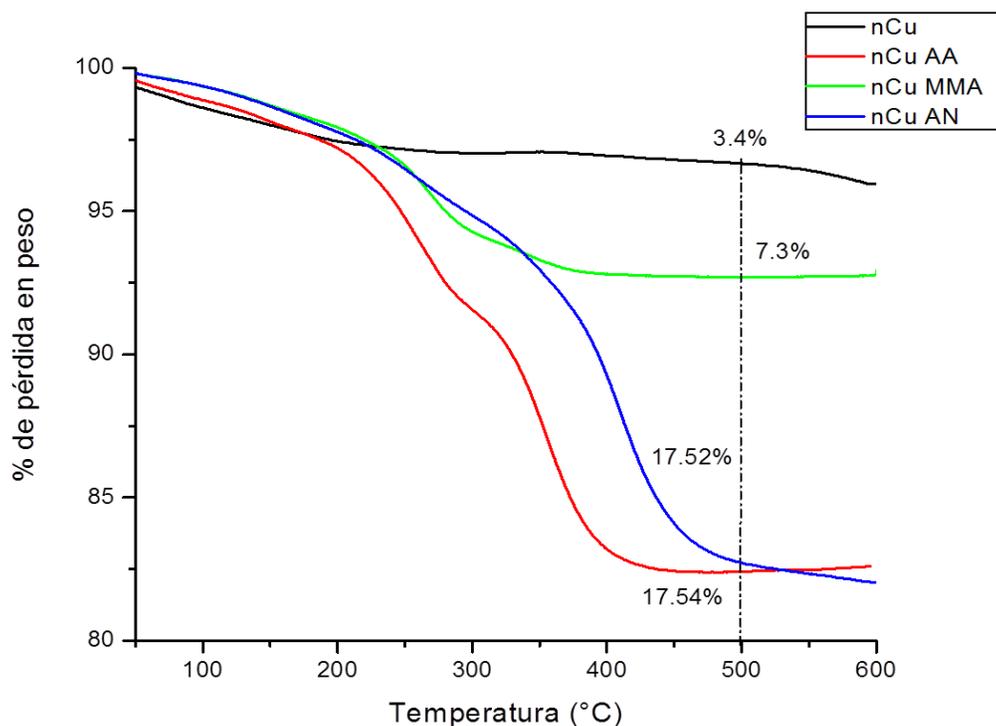


Figura 19. Termogramas obtenidos por TGA para las nanopartículas de cobre sin tratar y tratadas mediante el método de polimerización por plasma.

Estos resultados indican que la velocidad de polimerización del ácido acrílico y el acrilonitrilo fue mayor que la velocidad de polimerización del MMA, por lo que presentaron una cantidad mayor del recubrimiento. La velocidad de polimerización depende de manera crucial de la estructura química del monómero de partida, y de la facilidad con la que el monómero pueda formar radicales libres. Mediante la técnica de TGA se comprobó que las nanopartículas modificadas presentan un recubrimiento orgánico, y que la volatilización de dicho recubrimiento se presenta entre los 170 y los 500°C.

6.2. Nanocompuestos

Fue utilizada la técnica de mezclado en solución para la preparación de los nanocompuestos, utilizando como matrices poliméricas Polimetilmetacrilato (PMMA) y Estireno-Acrilonitrilo (SAN), con nanopartículas de cobre modificadas y sin modificar en concentraciones de 1, 3 y 7% en peso.

La caracterización de estos nanocompuestos se realizó mediante las técnicas de WAXD, TGA, DSC, XPS y SEM, así como la determinación de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos contra *P. aeruginosa* y *A. niger*.

6.2.1. Estructura cristalina

Mediante WAXD se llevó a cabo el análisis de la estructura cristalina de los nanocompuestos de Polimetilmetacrilato (PMMA) y Estireno-Acrilonitrilo (SAN). En la Figura 20, se presentan los difractogramas correspondientes a los nanocompuestos de PMMA/nCu MMA con las diferentes concentraciones de nanopartículas (1, 3 y 7% en peso). Los nanocompuestos presentan una serie de picos que pertenecen a las señales características de las nanopartículas de cobre, y dichos picos se encuentran en ángulos 2Θ de 43.6 y 74.4 que corresponden a los planos cristalinos de (111) y (220) asociados a los planos cristalinos del cobre [72].

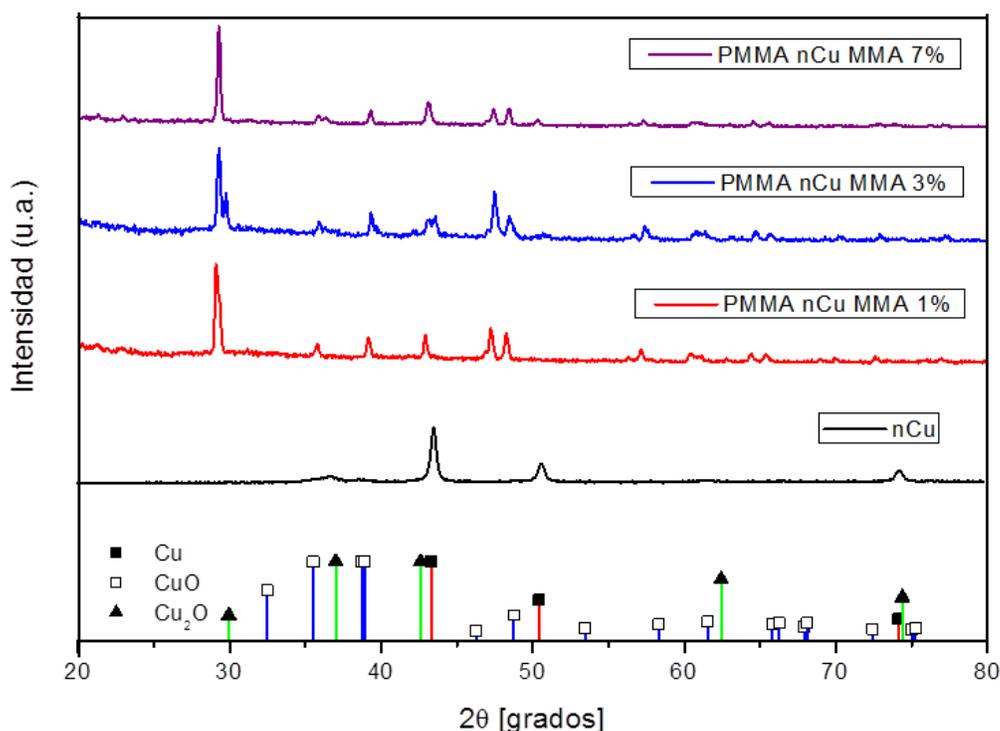
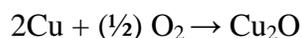


Figura 20. Difractogramas de WAXD para los nanocompuestos de (PMMA/nCu MMA)_{SE} con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.

Un aspecto importante que se aprecia en los difractogramas es la aparición del plano cristalino (110) que se encuentra a 29.9° del ángulo 2θ y pertenece al óxido cuproso (Cu_2O), lo que es indicativo que durante el proceso de preparación de los nanocompuestos parte de las nanopartículas se oxidaron. Como se había mencionado anteriormente, las nanopartículas de cobre pueden experimentar una rápida oxidación al estar en contacto con el medio ambiente, dando como resultado la aparición de dicha señal, por tal motivo la señal en 43.6° que pertenece al cobre disminuye.

En la siguiente reacción se muestra como el cobre en presencia de oxígeno es convertido en óxido cuproso:



En la Figura 21 se observan los difractogramas obtenidos para los nanocompuestos con PMMA preparados con las nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) a diferentes concentraciones, se muestra que de igual manera que los nanocompuestos preparados con nanopartículas modificadas aparecen las señales en 29.9° del ángulo 2θ que pertenecen al óxido cuproso (Cu_2O), por lo que se puede inferir que de igual manera se presenta la oxidación durante la preparación de los nanocompuestos.

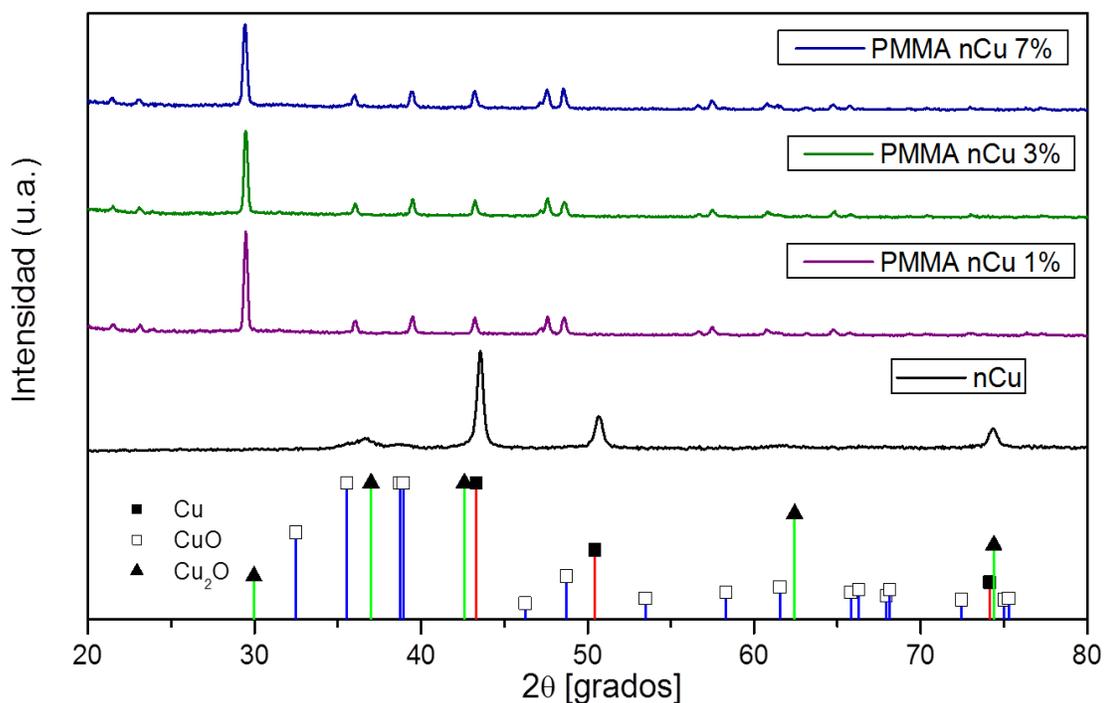


Figura 21. Difractogramas de WAXD para los nanocompuestos de $(\text{PMMA}/\text{nCu})_{\text{SE}}$ con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.

En la Figura 22, se presentan los difractogramas correspondientes a los nanocompuestos de SAN/nCu AN, donde se observa que al incorporar las nCu AN se presentan los picos en 43.6° y 74.4° del ángulo 2θ ; que pertenecen a los planos cristalinos (111) y (220) asociados al cobre, también se determinó la existencia del plano (110) en 29.9° de 2θ correspondiente al óxido cuproso (Cu_2O). Esto puede ser atribuido a que, durante la preparación de los nanocompuestos con PMMA es posible que parte de las nanopartículas de cobre se oxidaron al estar en

presencia de oxígeno del medio ambiente, y por ese motivo se presenta este nuevo plano en el difractograma, así como la disminución en la intensidad de la señal en 43.6° que corresponde al cobre.

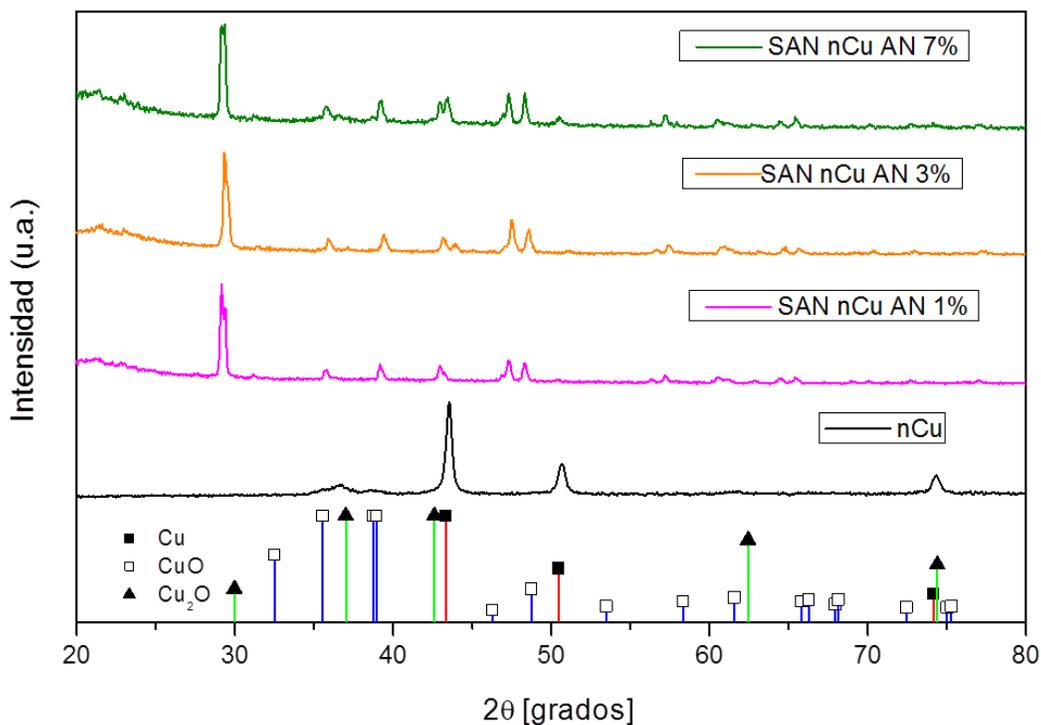


Figura 22. Difractogramas de WAXD para los nanocompuestos de (SAN/nCu AN) con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.

Por otra parte se obtuvieron los difractogramas para los nanocompuestos preparados con SAN y nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) los cuales se muestran en la Figura 23, donde se observa que ocurre el mismo caso que con los nanocompuestos anteriores, se presenta una nueva señal en 29.9° de 2θ correspondiente al óxido cuproso (Cu_2O), por lo que las nanopartículas modificadas y sin modificar sufren oxidación durante el proceso de preparación de los nanocompuestos, al hacer uso de solventes o simplemente al estar en contacto con el medio ambiente, sin importar que las nanopartículas hayan sido modificadas o no.

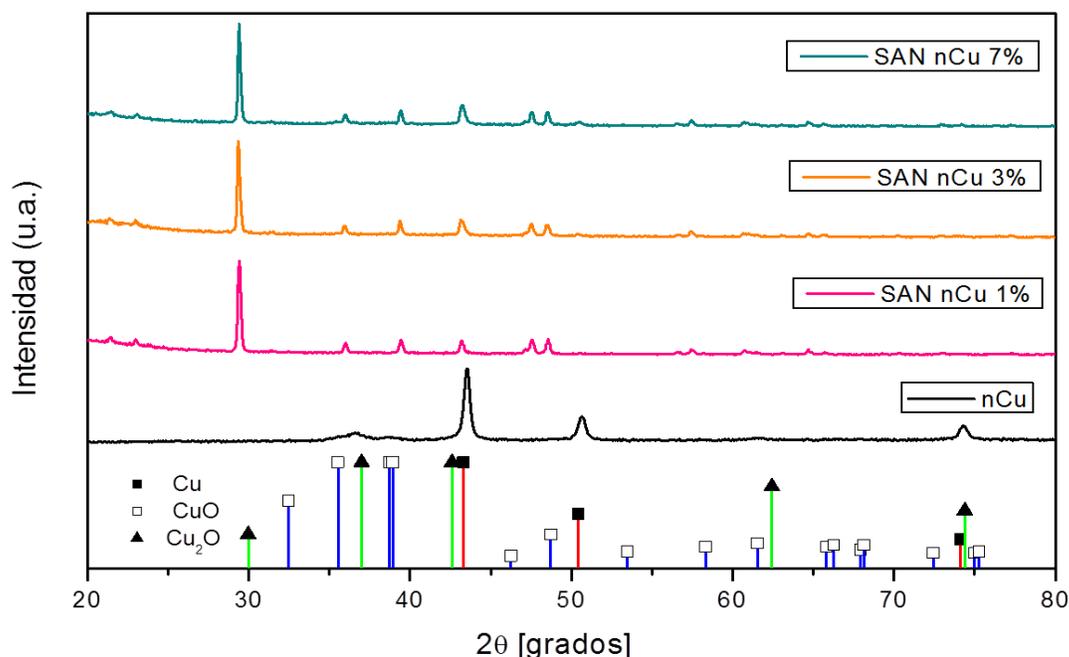


Figura 23. Difractogramas de WAXD para los nanocompuestos de (SAN/nCu) con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.

6.2.2. Análisis Termogravimétrico de los nanocompuestos

En la Figura 24 se presentan los termogramas de TGA, correspondientes al Polimetilmetacrilato y los nanocompuestos obtenidos de PMMA/nCu MMA, se observa que las curvas de descomposición son muy similares en todos los casos. Donde se puede apreciar que el mecanismo de pérdida en peso para el PMMA, está dado por una cinética de dos etapas. En la Figura, se muestra que tanto el polímero puro como los nanocompuestos, comienzan a degradarse a partir de una temperatura de 250°C. Se identificó la temperatura de degradación a 80% de peso, el PMMA puro mostró una temperatura de 289°C, para los nanocompuestos como el PMMA nCu MMA 1% la temperatura fue de 297°C, para el PMMA nCu MMA 3% a 316°C y finalmente para el PMMA nCu MMA 7% a una temperatura de 333°C, es decir la estabilidad térmica se mejoró hasta en 44°C, lo cual implica que la presencia de las nanopartículas de cobre mejora substancialmente la propiedad térmica del polímero y amplía el rango de aplicaciones que el PMMA pueda tener, con los datos anteriores se puede considerar que la incorporación de nanopartículas inorgánicas dentro de una matriz polimérica mejora la estabilidad térmica del polímero de forma notable. En este trabajo se

encontró que la estabilidad térmica del compuesto también estuvo en función de la cantidad de nanopartículas de cobre añadidas, es decir a mayor cantidad de nanopartículas de cobre mayor estabilidad térmica observada.

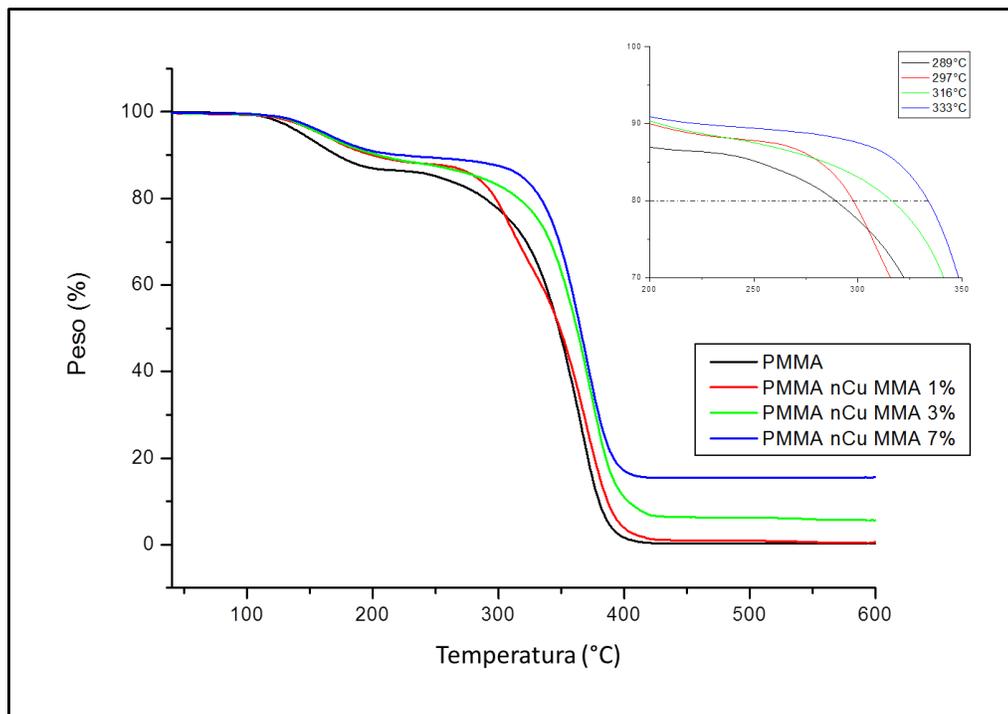


Figura 24. Termogramas de PMMA y PMMA nCu MMA, a diferentes concentraciones de nanopartículas.

En la Tabla 3 se muestra la comparación de temperaturas de degradación obtenidas para los nanocompuestos con PMMA preparados con nanopartículas sin modificar (nCu) y las nanopartículas modificadas por plasma (nCu MMA) a 20% de pérdida de peso, para los nanocompuestos preparados con nanopartículas sin modificar (nCu), se observa que solo en el nanocompuesto con 3% de nCu se mostró un incremento de 35°C de la temperatura de degradación comparada con la temperatura presentada por la matriz polimérica (289°C), por el contrario los nanocompuestos preparados con 1% de nCu y 7% de nCu presentaron una disminución de la temperatura de degradación, la cual puede deberse a que estos nanocompuestos no presentan una buena afinidad y distribución en la matriz polimérica, por lo que las nanopartículas no crean una buena barrera que obstaculice la difusión de productos

volátiles. Por otra parte como se mencionó anteriormente los nanocompuestos preparados con nanopartículas modificadas (nCu MMA) mostraron una mejora en la estabilidad térmica de hasta 44°C.

Tabla 3. Temperaturas de degradación obtenidas a un 20% de pérdida en peso, para nanocompuestos con PMMA con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) y modificadas por plasma (nCu MMA).

Nanocompuesto/ (nCu)	Temperatura (°C)	Nanocompuesto/ (nCu MMA)	Temperatura (°C)
PMMA	289	PMMA	289
PMMA nCu 1%	287	PMMA nCu MMA 1%	297
PMMA nCu 3%	324	PMMA nCu MMA 3%	316
PMMA nCu 7%	285	PMMA nCu MMA 7%	333

Por ejemplo Motaung y col [73], prepararon nanocompuestos poliméricos PMMA/nanopartículas de titanio con la finalidad de evaluar sus propiedades y comportamiento a la estabilidad térmica, obteniendo como resultado que al incrementar el contenido de nanopartículas aumentaba la temperatura de degradación, lo cual podría estar relacionado con la interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica, debido a que las nanopartículas inmovilizan los radicales libres de la cadena del polímero que se forman durante la degradación y obstaculizan la difusión de productos volátiles de descomposición del material.

En otro estudio Wang y col. [74] estudiaron la estabilidad térmica de nanocompuestos PMMA/sílice/óxido de circonio, en el cual relacionan la mejora en la estabilidad térmica como resultado de la formación de redes de cadenas del polímero con las nanopartículas inorgánicas, ya que pueden restringir el movimiento de la cadena polimérica.

Por otra parte Guo y col. [75], evaluaron las propiedades de nanocompuestos formados por vinil-éster/ nanopartículas de óxido de cobre, las nanopartículas fueron funcionalizadas con un agente de acoplamiento. Como resultados obtuvieron, una mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica y una mayor estabilidad térmica. Demostraron que las nanopartículas de óxido de cobre pueden facilitar la degradación de la resina de vinil-éster, al servir como catalizadores para degradar el polímero, sin embargo la existencia de una capa interfacial impide el contacto de las nanopartículas con la resina por lo tanto puede mejorar la estabilidad térmica.

Por otro lado, en la Figura 25 se muestran los termogramas para los nanocompuestos a diferentes concentraciones de nCu de Poliestireno-acrilonitrilo, así como el del polímero puro. Una de los aspectos que se pueden observar es la similitud de los termogramas para los diferentes compuestos, así como la temperatura a la cual empiezan a degradarse, la cual está entre 300 y 350°C. Al determinar las temperaturas de degradación para cada uno de los nanocompuestos a 90% de pérdida en peso, se encontró que la temperatura para el SAN puro fue de 363°C, mientras que para los nanocompuestos: SAN nCu AN 1% fue 379°C, SAN nCu AN 3% fue 374°C y para SAN nCu AN 7% fue de 349°C, de acuerdo a estos resultados se deduce que la incorporación de las nanopartículas de cobre mejora la estabilidad térmica de los nanocompuestos. De igual manera que para los nanocompuestos con PMMA dicha mejora puede deberse a una mayor estabilidad térmica por la inmovilización de las cadenas del polímero debido a la presencia de las nanopartículas.

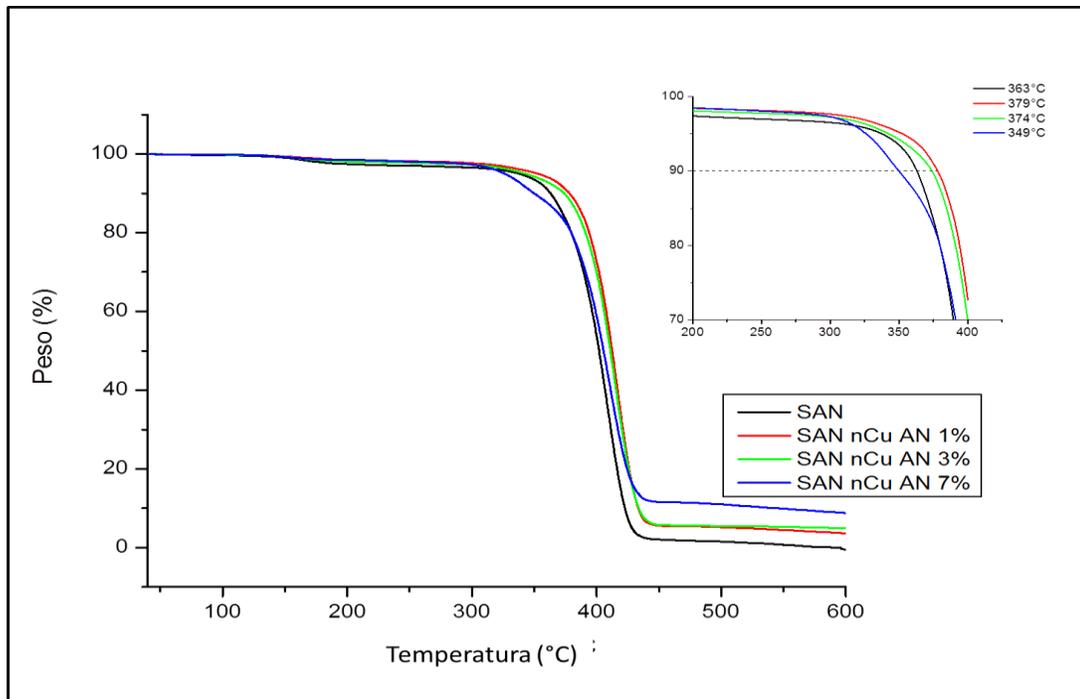


Figura 25. Termogramas de SAN y SAN nCu AN a diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre.

En la Tabla 4 se muestra la comparación de las temperaturas de degradación a 10% de pérdida de peso de los nanocompuestos con SAN preparados con nanopartículas sin modificar (nCu) y nanopartículas modificadas nCu AN, donde se muestra que los nanocompuestos preparados con las nCu MMA presentan una mejor afinidad con la matriz polimérica ya que se produce un incremento en la temperatura de degradación de 16°C, mientras que en los nanocompuestos con nCu la temperatura de degradación tuvo una disminución en la temperatura de degradación en todas la concentraciones lo cual puede deberse a que no existe una buena interacción nanopartícula-polímero. Con estos resultados de TGA para el PMMA y para el SAN se demuestra que la modificación superficial por plasma de las nanopartículas jugó un papel importante, ya que en todos los casos se vio que los nanocompuestos con nanopartículas de cobre modificadas presentaron una mejor estabilidad térmica que aquellos preparados con nanopartículas de cobre sin modificar.

Tabla 4. Temperaturas de degradación obtenidas a un 10% de pérdida en peso, para nanocompuestos con SAN con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) y modificadas (nCu AN).

Nanocompuesto/ (nCu)	Temperatura (°C)	Nanocompuesto/ (nCu AN)	Temperatura (°C)
SAN	363	SAN	363
SAN nCu 1%	356	SAN nCu AN 1%	379
SAN nCu 3%	362	SAN nCu AN 3%	374
SAN nCu 7%	346	SAN nCu AN 7%	349

6.2.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 26 se presentan los termogramas del análisis por DSC para los nanocompuestos preparados con PMMA, así como el termograma de DSC para el PMMA puro. Se aprecia que la temperatura de transición vítrea (Tg) de los nanocompuestos presenta un pequeño incremento en relación al PMMA solo. Se observó que la Tg incrementa conforme se aumenta la concentración de nanopartículas, el nanocompuesto con 1% de nCu MMA presenta una Tg en 121°C, mientras que el nanocompuesto con 3% de nCu MMA la Tg se presenta en 123°C, finalmente para el nanocompuesto con mayor concentración de nanopartículas (PMMA nCu MMA 7%) la Tg se identifica en 125°C, en comparación con el que polímero puro que presenta una Tg de 120°C

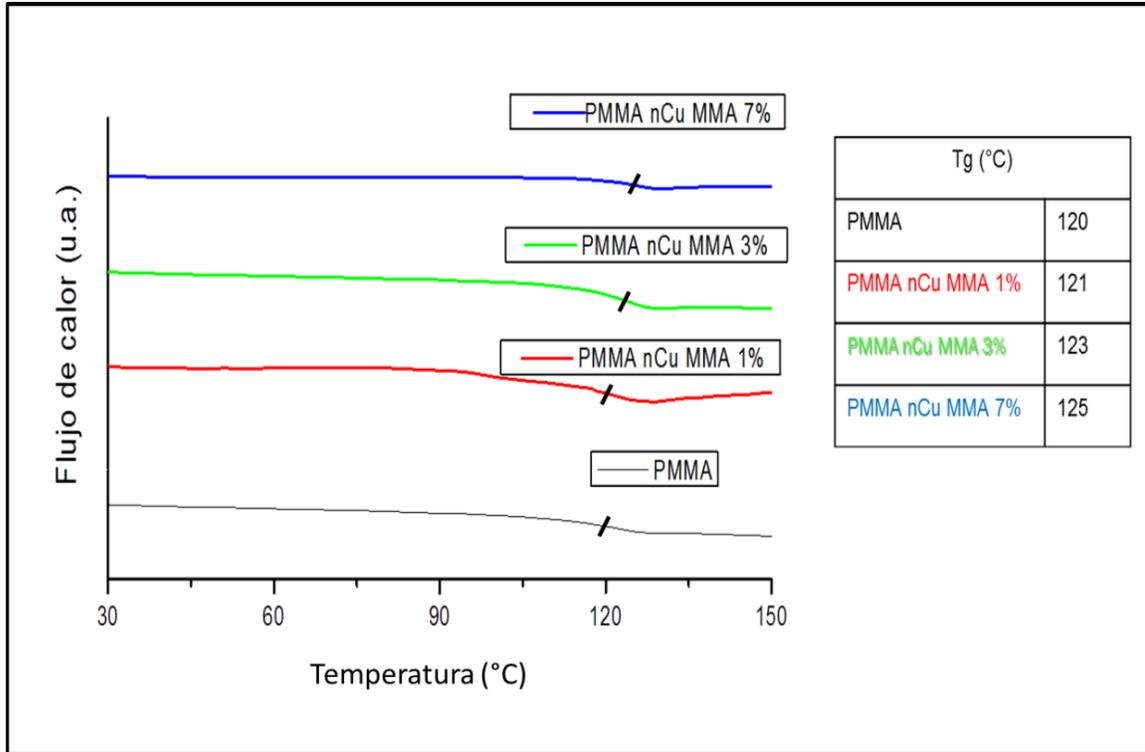


Figura 26. Termogramas de DSC para el Polimetilmetacrilato (PMMA) puro y sus nanocompuestos con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre modificadas por plasma.

En la Tabla 5 se presenta la comparación de las temperaturas de transición vítrea para los nanocompuestos preparados con PMMA a diferentes concentraciones de nanopartículas modificadas por plasma (nCu MMA) y sin modificar (nCu), en los nanocompuestos donde se utilizaron nanopartículas sin modificar, se observa una disminución de la Tg, la cual puede deberse a que en estos materiales exista una mayor cantidad de aglomerados, los cuales al presentarse provocan un incremento del volumen libre, por consiguiente la Tg del nanocompuesto disminuye, mientras que en los preparados con nCu MMA presentaron un incremento en la Tg, la cual puede deberse a una mejor afinidad y dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica.

Tabla 5. Temperaturas de transición vítrea (Tg), para los nanocompuestos de PMMA con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) y modificadas (nCu MMA).

Nanocompuesto/ (nCu)	Tg (°C)	Nanocompuesto/ (nCu MMA)	Tg (°C)
PMMA	120	PMMA	120
PMMA nCu 1%	112	PMMA nCu MMA 1%	121
PMMA nCu 3%	115	PMMA nCu MMA 3%	123
PMMA nCu 7%	113	PMMA nCu MMA 7%	125

Por otra parte en la Figura 27, se presentan también los termogramas de DSC obtenidos para el polímero de Poliestireno-acrilonitrilo (SAN) puro así como de los diferentes nanocompuestos, al igual que los nanocompuestos con PMMA se manifiesta un aumento en la temperatura de transición vítrea. El SAN puro presenta una Tg de 102°C, para el nanocompuesto con 1% de nCu (SAN nCu AN 1%) la Tg es de 103°C; con 3% de nCu (SAN nCu AN 3%) es de 110.9°C, y por último para el nanocompuesto con 7% de nCu (SAN nCu AN 7%), la Tg es de 113.2°C, conforme se adicionó mayor cantidad de nanopartículas de cobre, la Tg se incrementó. Un incremento de 11°C, es un incremento considerable de la temperatura de transición vítrea. El substancial incremento de la Tg para los nanocompuestos de SAN y las nanopartículas, puede ser atribuido a la restricción en la movilidad de las cadenas debido a la presencia de las nanopartículas de cobre, y también debido a las fuertes interacciones entre el polímero y las nanopartículas.

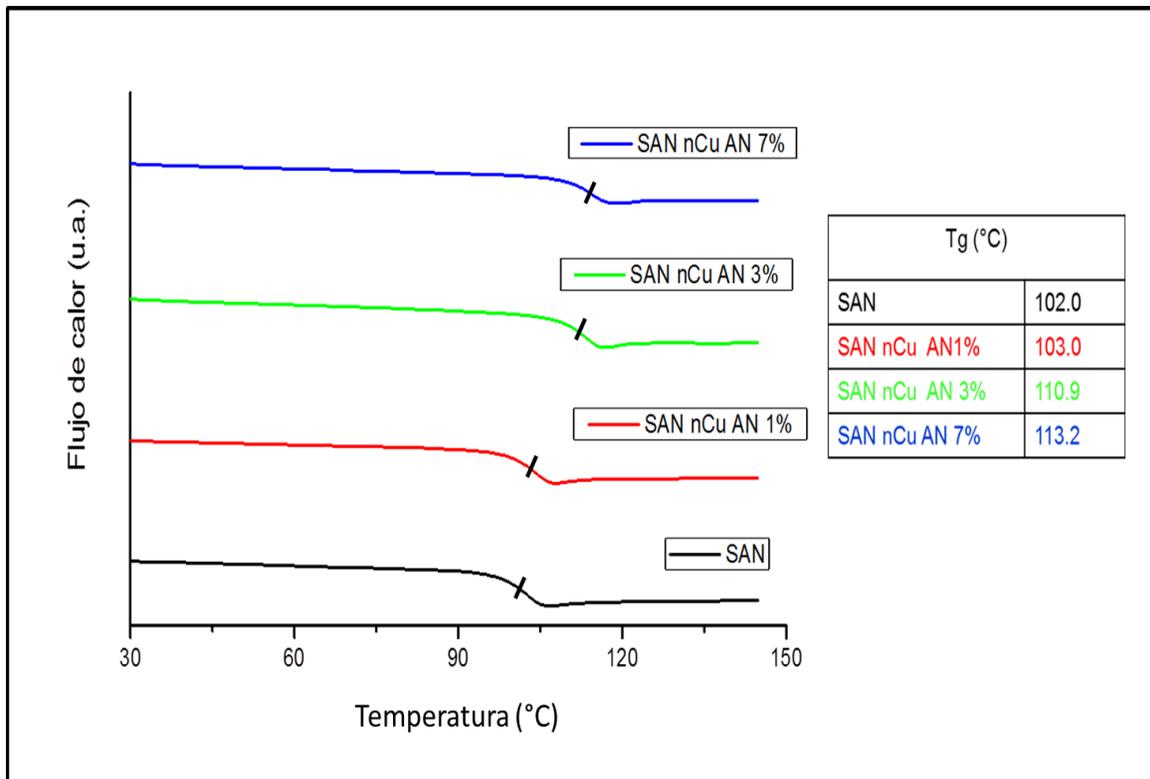


Figura 27. Termogramas de DSC para Estireno-acrilonitrilo (SAN) puro y sus nanocompuestos a diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre modificadas.

En la Tabla 6 se presenta la comparación de las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los nanocompuestos con SAN preparados con nanopartículas sin modificar (nCu) y modificadas (nCu AN) a diferentes concentraciones 1,3 y 7% en peso, se muestra que en ambos materiales la temperatura de transición vítrea aumenta, a excepción del nanocompuestos preparado con 7% de nCu, el cual presenta una disminución, debido a que presentan una mayor concentración de nCu pudieron haber existido una mayor aglomeración de las nanopartículas, por otra parte, para los nanocompuestos con nCu el incremento de la T_g fue de 5.8 °C, mientras que para los nanocompuestos con nCu AN la T_g se incrementó 11.2 °C, por lo que los nanocompuestos con nanopartículas modificadas, presentan una mayor interacción y dispersión con el polímero.

Tabla 6. Temperaturas de transición vítrea (Tg), para los nanocompuestos de SAN con diferentes concentraciones de nanopartículas de cobre sin modificar (nCu) y modificadas (nCu AN).

Nanocompuesto/ (nCu)	Tg (°C)	Nanocompuesto/ (nCu AN)	Tg (°C)
SAN	102	SAN	102
SAN nCu 1%	104.4	SAN nCu AN 1%	103
SAN nCu 3%	107.8	SAN nCu AN 3%	110.9
SAN nCu 7%	92.2	SAN nCu AN 7%	113.2

El aumento en la temperatura de transición vítrea para los nanocompuestos de ambas resinas (PMMA y SAN) con nanopartículas modificadas (nCu MMA y nCu AN), puede deberse principalmente a la disminución del volumen libre entre cadenas de polímero, la presencia de las nanopartículas impide que las nanopartículas se muevan con libertad, y esto propicia que la temperatura de transición vítrea de los polímeros se vea incrementada, el aumento en la temperatura de transición vítrea da como resultado polímeros que tienen mayor rigidez. En muchos de los casos, la presencia de nanopartículas en un polímero no afecta la temperatura de transición vítrea, ya que no existe una buena compatibilidad entre las dos fases, pero cuando es afectada por la presencia de las nanopartículas, se puede incidir que existe una cierta compatibilidad entre las dos fases y como resultado la temperatura de transición vítrea del compuesto cambia [76].

6.2.4. Erosión superficial de nanocompuestos de PMMA

En esta sección se presentan resultados de los nanocompuestos acrílicos sin tratar y tratados con plasma de aire durante una hora a 100W. En la Figura 28, se presentan las micrografías de los nanocompuestos con PMMA (PMMA nCu MMA) sin erosionar (SE) y erosionados por plasma de aire (E). En estas micrografías se aprecia que el nanocompuesto de PMMA sin

erosionar ((PMMA nCu MMA 3%)_{SE}) presenta una superficie más lisa que en el caso del nanocompuesto modificado por plasma ((PMMA nCu MMA 3%)_E), además en el compuesto erosionado por plasma se aprecia una gran cantidad de partículas y aglomerados, los cuales son mucho más fácil de observar que en el caso del nanocompuesto que no fue erosionado por plasma (Figura 28a), de esta forma podemos apreciar que el tratamiento por plasma de aire fue un método eficaz para remover parte del polímero superficial dejando las nanopartículas de cobre más expuestas a la superficie, cabe destacar que la erosión por plasma, no remueve las partículas, solamente el polímero. Sin embargo, si la superficie es expuesta durante horas al proceso de erosión por plasma, entonces podría darse el caso que parte de las nanopartículas también fueran removidas de la superficie, o bien que quedaran libres sobre la superficie del nanocompuesto. Como resultado de tratamiento por plasma de aire, los compuestos erosionados presentarían una mayor cantidad de nanopartículas expuestas en la superficie, promoviendo así un contacto directo entre nanopartículas y los diferentes tipos de microorganismos.

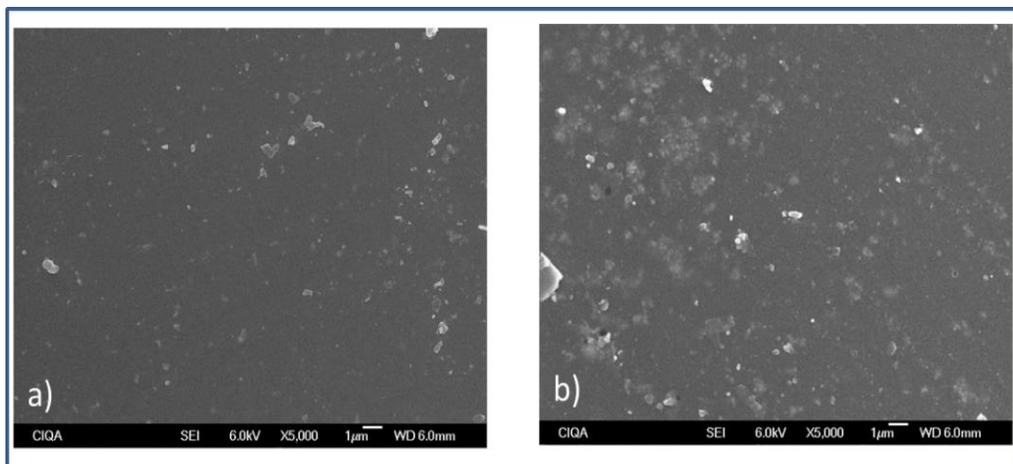


Figura 28. Micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie de los nanocompuestos: a) (PMMA nCu MMA 3%)_{SE} y b) (PMMA nCu MMA 3%)_E.

También se obtuvieron las micrografías de SEM de los nanocompuestos de SAN nCu AN con 3% en peso de nanopartículas, se obtuvieron micrografías de los nanocompuestos sin erosionar erosionar $(\text{SAN nCu AN } 3\%)_{\text{SE}}$ y erosionados $(\text{SAN nCu AN } 3\%)_{\text{E}}$. En la Figura 29 de igual manera que. Básicamente las observaciones fueron similares que para los nanocompuestos con PMMA; los nanocompuestos erosionados $(\text{SAN nCu AN } 3\%)_{\text{E}}$ presentan una mayor cantidad de nanopartículas en la superficie del nanocompuesto (Figura 29b), lo que indica que el tratamiento de erosión por plasma permite que las nanopartículas se dispersen mejor en la matriz polimérica. Además, las nanopartículas en los nanocompuestos erosionados se encuentran ancladas o embebidas al polímero, pero la superficie de estas nanopartículas están libres de polímero, lo que permitirá que las nanopartículas puedan tener una buena interacción con los microorganismos para afectar de una forma más efectiva su crecimiento.

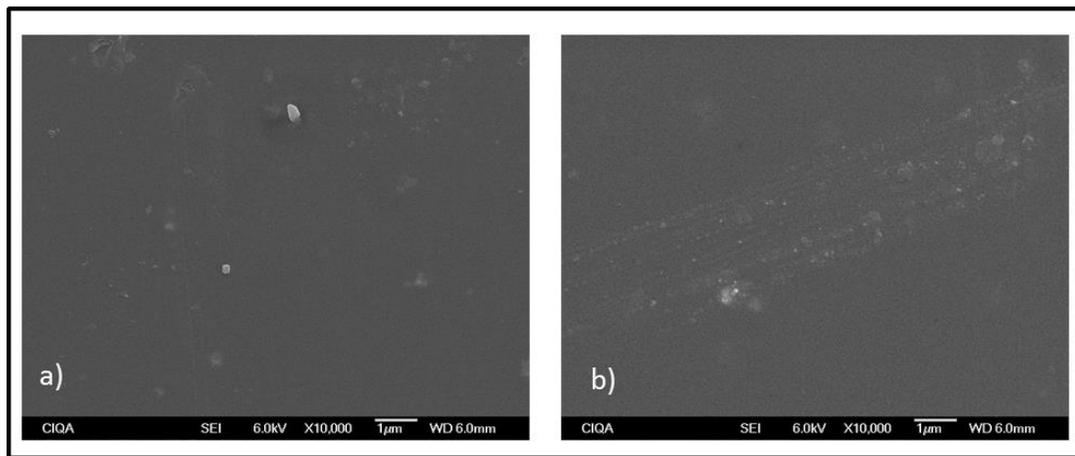


Figura 29. Micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie de los nanocompuestos de:
a) $(\text{SAN nCu AN } 3\%)_{\text{SE}}$ y b) $(\text{SAN nCu AN } 3\%)_{\text{E}}$.

En la actualidad los reportes sobre erosión superficial por plasma de nanocompuestos de cobre son casi nulos, excepto por aquellos que han sido reportados por Ávila y colaboradores del CIQA [77, 78], sin embargo existen algunos trabajos en donde el cobre es depositado en la superficie del polímero por medio de espray, utilizando algún espray, o bien sumergiendo la superficie del polímero en una solución que contiene las nanopartículas metálicas y posteriormente, es estudiada su actividad antimicrobiana, tal es el caso de Becerra y col. [79] quienes prepararon nanocompuestos de PVC como matriz polimérica y nanopartículas de cobre, utilizando el método de mezclado en solución con THF como solvente, posteriormente evaluaron la actividad antimicrobiana utilizando *Escherichia coli*, los resultados mostraron una reducción en el crecimiento bacteriano en comparación con la película de PVC puro, una de las características de los nanocompuestos para que mostraran resultados favorables fue la buena dispersión y distribución de las nanopartículas en la matriz polimérica.

Por otra parte en la Tabla 7 se muestra la velocidad de pérdida de peso que presentó cada uno de los diferentes nanocompuestos con ambas matrices poliméricas (PMMA y SAN), las cuales se obtuvieron pesando los nanocompuestos antes y después del tratamiento de erosión por plasma de aire, como se puede observar, los resultados presentan una tendencia que indica que a mayor cantidad de nanopartículas, menor es la velocidad de pérdida de peso en la mayoría de los nanocompuestos, de igual manera se muestra que en los nanocompuestos con nanopartículas sin modificar (nCu) la velocidad de pérdida de peso es mayor en comparación con los que presentan nanopartículas modificadas (nCu MMA y nCu AN), ya que las nanopartículas modificadas al tener una mayor afinidad con el polímero presentan una mayor dificultad de ser erosionadas.

Tabla 7. Velocidad de pérdida en peso de los nanocompuestos erosionados.

Nanocompuestos con PMMA			
	Velocidad de pérdida en peso (mg/h)		Velocidad de pérdida en peso (mg/h)
(PMMA nCu 1%) _E	0.27	(PMMA nCu MMA 1%) _E	0.20
(PMMA nCu 3%) _E	0.28	(PMMA nCu MMA 3%) _E	0.16
(PMMA nCu 7%) _E	0.23	(PMMA nCu MMA 7%) _E	0.14
Nanocompuestos con SAN			
(SAN nCu 1%) _E	0.25	(SAN nCu AN 1%) _E	0.32
(SAN nCu 3%) _E	0.31	(SAN nCu AN 3%) _E	0.19
(SAN nCu 7%) _E	0.34	(SAN nCu AN 7%) _E	0.24

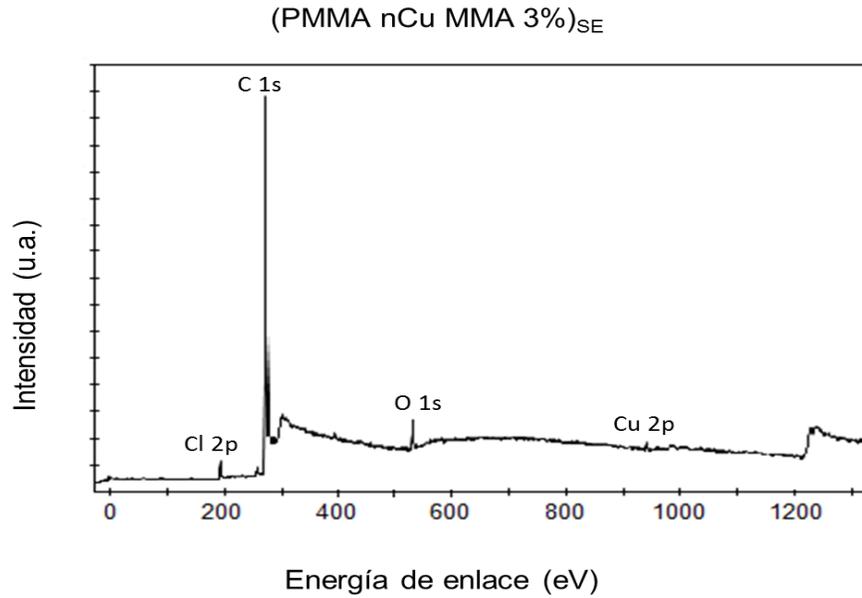
6.2.5. Análisis de los nanocompuestos por espectroscopia XPS

La superficie de los nanocompuestos fue analizada por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), en este trabajo la técnica fue empleada para análisis químico de superficies, ya que analiza los grupos químicos presentes en la superficie de un material, a diferencia de otras técnicas como el análisis de infrarrojo, el cual da información química de toda la muestra.

En la Figura 30 se comparan los espectros de XPS de los nanocompuestos de PMMA erosionados por plasma y sin erosionar conteniendo un 3% de nCu. Los principales elementos presentes son carbón (C 1s), oxígeno (O 1s) y cobre (Cu 2p), aunque también hay presencia de cloro (Cl 2p), el cloro proviene del cloroformo que fue empleado para preparar los nanocompuestos y que al parecer no fue completamente removido durante el secado de las películas. También puede apreciarse que la señal de O 1s disminuyó para el nanocompuesto erosionado por plasma. En el nanocompuesto erosionado (PMMA nCu MMA 3%)_E el pico de

cobre es más grande que en el nanocompuesto sin erosionar como era de esperarse. Estos resultados indican que la erosión por plasma de aire fue adecuada para dejar más cobre presente en la superficie del compuesto.

a)



b)

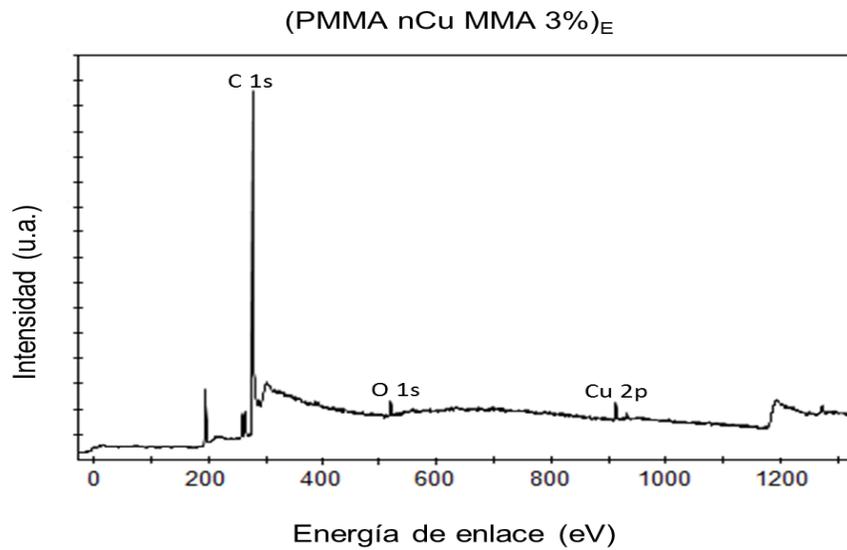


Figura 30. Espectros de XPS para los nanocompuestos de a) (PMMA nCu MMA)_{SE} sin erosionar y b) (PMMA nCu MMA)_E erosionado.

En la Tabla 8 se reportan los porcentajes de cada uno de los elementos presentes en la superficie de los nanocompuestos. Se puede ver que el porcentaje de carbón disminuyó debido a la erosión por plasma. En el (PMMA nCu MMA 3%)_{SE} tenía un 92.5% de carbón, mientras que el (PMMA nCu MMA 3%)_E presentó un 88.6% de carbón. La disminución en el porcentaje de carbón es un indicativo de la remoción superficial del polímero en el nanocompuesto, por lo que el tratamiento superficial por plasma de los nanocompuestos permitió dejar a las nanopartículas de cobre más expuestas de acuerdo a los resultados de XPS, ya que las superficies tratadas por plasma de aire presentan más cobre que las no tratadas. Estos resultados concuerdan con lo observado por SEM, donde se puede apreciar que hay más cantidad de nanopartículas de cobre en los nanocompuestos erosionados por plasma.

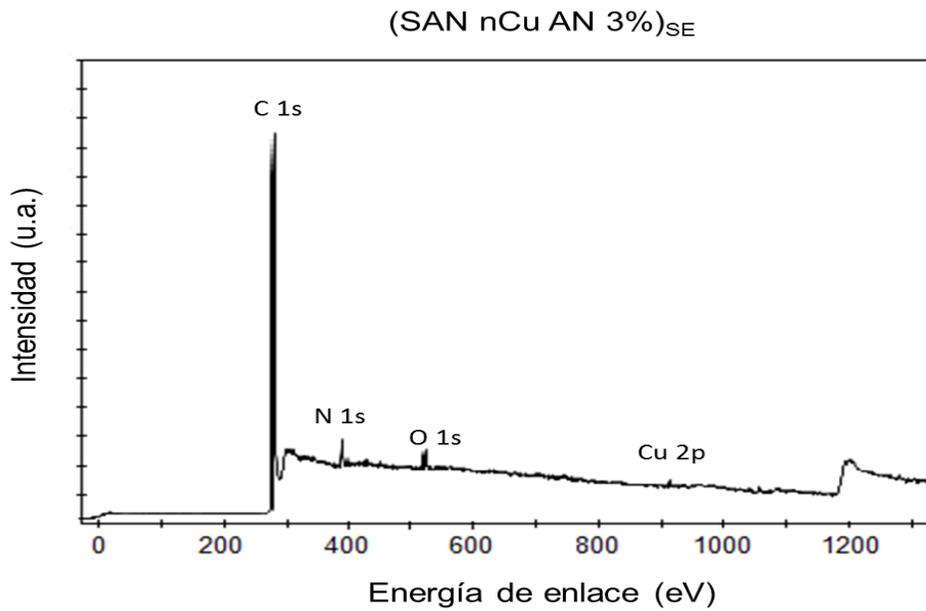
Tabla 8. Composición química superficial de los nanocompuestos (PMMA nCu MMA 3%)_E y (PMMA nCu MMA 3%)_{SE} obtenidos por XPS.

Nanocompuestos					
(PMMA nCu MMA 3%) _{SE}			(PMMA nCu MMA 3%) _E		
Elemento	Pico (eV)	% Atómico	Elemento	Pico (eV)	% Atómico
C 1s	284.5	92.5	C 1s	284.5	88.6
O 1s	532	3.7	O 1s	532	1.9
Cl 2p	200	2.1	Cl 2p	200.2	7.1
N 1s	399	1.4	N 1s	399	1.5
Cu 2p	932	0.2	Cu 2p	932	0.6

En la siguiente Figura (31), se presentan los espectros de XPS obtenidos para los nanocompuestos utilizando SAN como matriz polimérica erosionados (SAN nCu AN 3%)_E (Figura 37a) y los nanocompuestos SAN sin erosionar (SAN nCu AN 3%)_{SE} (Figura 37b).

Los elementos que se encuentran en los nanocompuestos de SAN, son: oxígeno (O 1s), carbón (C 1s), nitrógeno (N 1s), cobre (Cu 2p).

a)



b)

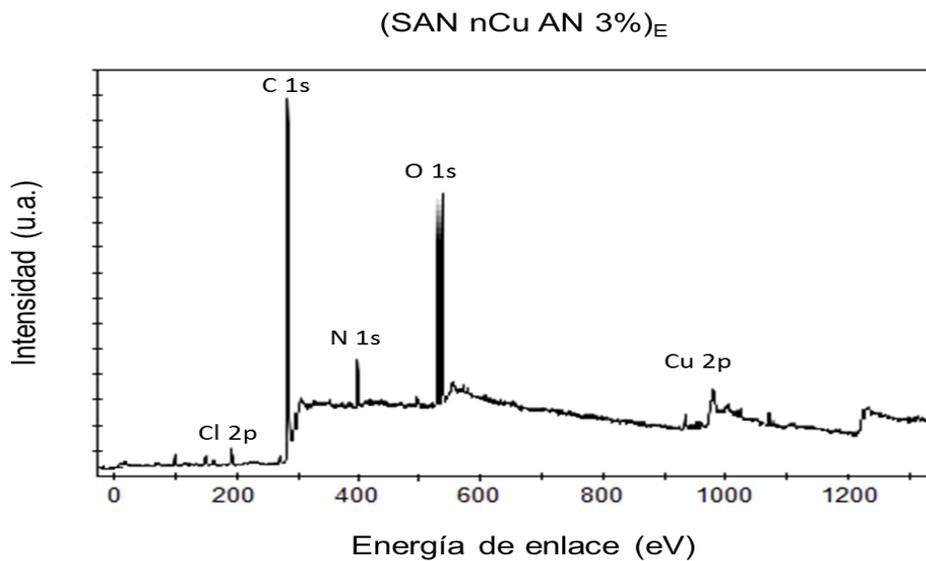


Figura 31. Espectros de XPS para los nanocompuestos a) (SAN nCu AN 3%)_{SE} y b) (SAN nCu AN 3%)_E.

Los porcentajes de cada uno de los elementos presentes en la superficie se reportan en la Tabla 9, básicamente se puede apreciar que el contenido de carbón disminuyó en el nanocompuesto erosionado, pues el nanocompuesto sin erosionar tenía un 90% de carbón, mientras que el nanocompuesto erosionado contiene un 71% de carbón, lo que se atribuye a la remoción del polímero (SAN) de la superficie del nanocompuesto. El contenido de cobre se incrementó desde un 0.4 % para el nanocompuesto sin tratar (SAN nCu AN 3%)_{SE} hasta un 0.57% para el nanocompuesto erosionado en plasma de aire (SAN nCu AN 3%)_E. Otro punto importante a resaltar es que los porcentajes de nitrógeno y oxígeno se incrementaron de manera sobresaliente en el nanocompuesto erosionado por plasma de aire.

Tabla 9. Datos obtenidos mediante XPS de la composición superficial de los nanocompuestos (SAN nCu AN)_{SE} y (SAN nCu AN 3%)_E.

Nanocompuestos					
(SAN nCu AN 3%) _{SE}			(SAN nCu AN 3%) _E		
Elemento	Pico (eV)	% Atómico	Elemento	Pico (eV)	% Atómico
C 1s	284.5	90.1	C 1s	284.5	71.0
N 1s	399	4.9	N 1s	399	5.6
O 1s	532	3.2	O 1s	532	16.9
Cu 2p	933	0.4	Cu 2p	933	0.5
Na 1s	1072	0.4	Na 1s	1072	0.4
Si 2p	102.4	0.8	Si 2p	102.34	2.7
			S 2p	168.14	0.8

En el (SAN nCu AN 3%)_{SE} se detectó un 3.2% de oxígeno y un 4.9 % de nitrógeno, mientras que en el (SAN nCu AN 3%)_E se detectó un 16.9 % de oxígeno y un 5.6% de nitrógeno, estos resultados indican que durante el proceso de erosión no solamente se removió carbón de la superficie del polímero, sino que también se formaron radicales libres y esos radicales libres interaccionaron con el oxígeno y el nitrógeno del plasma de aire y formaron nuevas especies químicas de oxígeno y nitrógeno en la superficie del nanocompuesto.

En el caso de los nanocompuestos de PMMA se observó que los porcentajes de nitrógeno y oxígeno para el polímero erosionado incrementaron muy ligeramente, por lo que podemos decir que los mecanismos de interacción del plasma con cada uno de los polímeros fue diferente.

Es importante comentar en este punto, que la ventaja que tiene el tratamiento por plasma de aire, es permitir la exposición de un mayor porcentaje de cobre en la superficie del material, además actualmente existen equipos para el tratamiento corona que son muy empleados a nivel industrial, para llevar a cabo el proceso de erosión de forma rápida y en un proceso continuo. Algunos investigadores han comentado que en lugar de emplear este proceso, sería más conveniente depositar las nanopartículas de cobre en la superficie, utilizando métodos de inmersión en una solución de cobre, o bien utilizando un rociador para colocar las nanopartículas de cobre en la superficie; sin embargo al colocar directamente las partículas de cobre en la superficie, estas se pueden soltar fácilmente y contaminar el medio ambiente, mientras que las nanopartículas de cobre embebidas en una matriz polimérica no presentan este problema, además de que pueden incrementar las propiedades térmicas o mecánicas del polímero que las contiene, como en este trabajo, donde se encontró que las nanopartículas de cobre mejoraron la estabilidad térmica de los nanocompuestos de PMMA y SAN.

6.2.6. Actividad antimicrobiana

Una de las propiedades de mayor interés de las nanopartículas de cobre son sus características de inhibición del crecimiento microbiano. Por lo que, al preparar los nanocompuestos con nanopartículas de cobre en este trabajo se espera que estos presenten propiedades antimicrobianas, por tal motivo fueron expuestos a dos tipos de microorganismos (bacteria y hongo).

A continuación se presentan y discuten los resultados de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos con las dos diferentes resinas (PMMA y SAN) con 1, 3 y 7% de nCu contra: *P. aeruginosa* y *A. niger*. Por otro lado se hizo la comparación de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos expuestos a un plasma de aire contra la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos que no fueron expuestos.

El objetivo de la erosión por plasma de aire fue remover parte del polímero de la superficie de los nanocompuestos dejando a la nanopartículas de cobre más expuestas a la superficie, con la finalidad de incrementar la actividad antimicrobiana de los materiales.

6.2.6.1. Actividad antimicrobiana de los nanocompuestos contra *Pseudomonas aeruginosa*

En la Figura 32 se presentan los porcentajes de inhibición de los nanocompuestos PMMA nCu MMA erosionados (E) y sin erosionar (SE), al estar en contacto directo en medio líquido con la bacteria *P. aeruginosa*. En la gráfica se observan los porcentajes de inhibición de los nanocompuestos con 1, 3 y 7 % en peso de las nanopartículas de cobre. El análisis de la actividad antimicrobiana se llevó a cabo a tiempos de cero y dos horas ($t=0$ y $t=2$ hrs), como se muestra en las gráficas, se observó que el porcentaje de inhibición aumenta al incrementarse el tiempo de contacto de los nanocompuestos con la bacteria. Además se observó que la actividad antibacteriana es mayor en los nanocompuestos que fueron erosionados mediante plasma de aire en comparación con los que no fueron tratados. Esto se atribuye a que la erosión por plasma remueve polímero de la superficie ayudando a que las nanopartículas queden más expuestas promoviendo mayor contacto entre las nanopartículas y las bacterias, inhibiendo así el crecimiento bacteriano. Para el tiempo de exposición de dos

horas se puede apreciar claramente que el tratamiento por plasma tuvo un efecto positivo en los porcentajes de inhibición de los nanocompuestos, mientras que para el tiempo de exposición cero, no se aprecia un efecto significativo del tratamiento (erosión) por plasma, ya que no presentó ninguna inhibición. También se observó que el porcentaje de inhibición se encuentra en función de la concentración de nanopartículas, es decir, a medida que incrementa la cantidad de nanopartículas de cobre mayor es el porcentaje de inhibición.

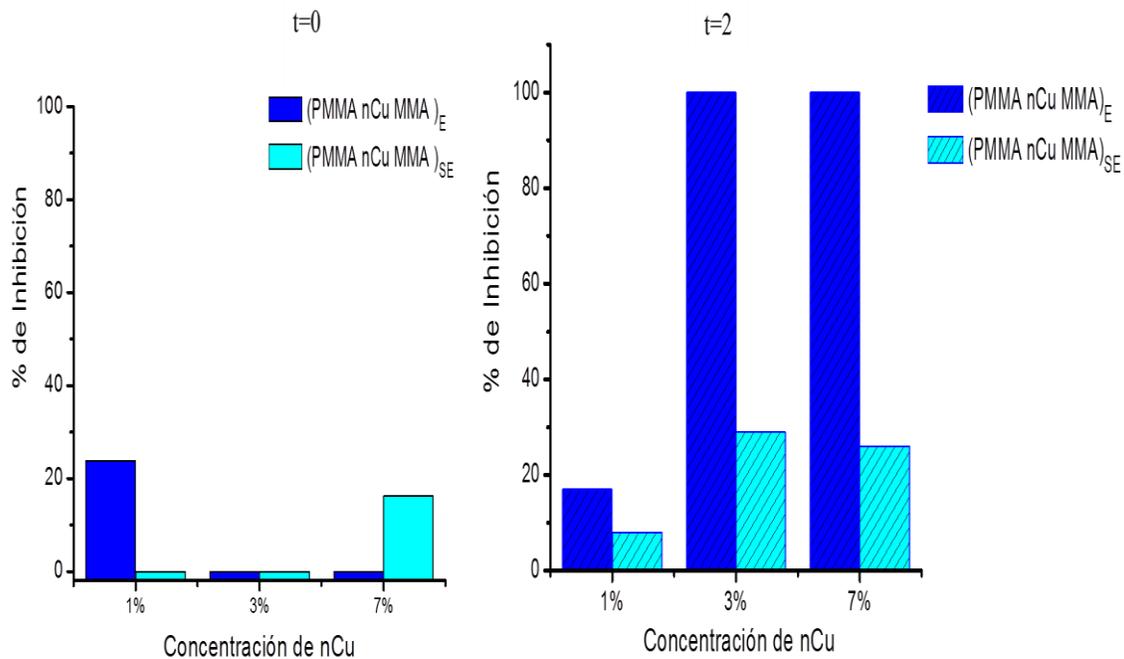


Figura 32. Inhibición del crecimiento de *P. aeruginosa* frente a los nanocompuestos de (PMMA nCu MMA)_E y (PMMA nCu MMA)_{SE} conteniendo 1, 3 y 7% en peso de nCu. A tiempo cero (t=0) y dos horas (t=2).

Por otra parte, en la Figura 33 se presentan los porcentajes de inhibición de los nanocompuestos con SAN, donde se observan los resultados de la actividad antibacteriana para tiempos de exposición de cero (t=0) y dos horas (t=2), por una parte se observa que para ambos tiempos el porcentaje de inhibición aumenta ligeramente conforme se incrementa la concentración de nanopartículas.

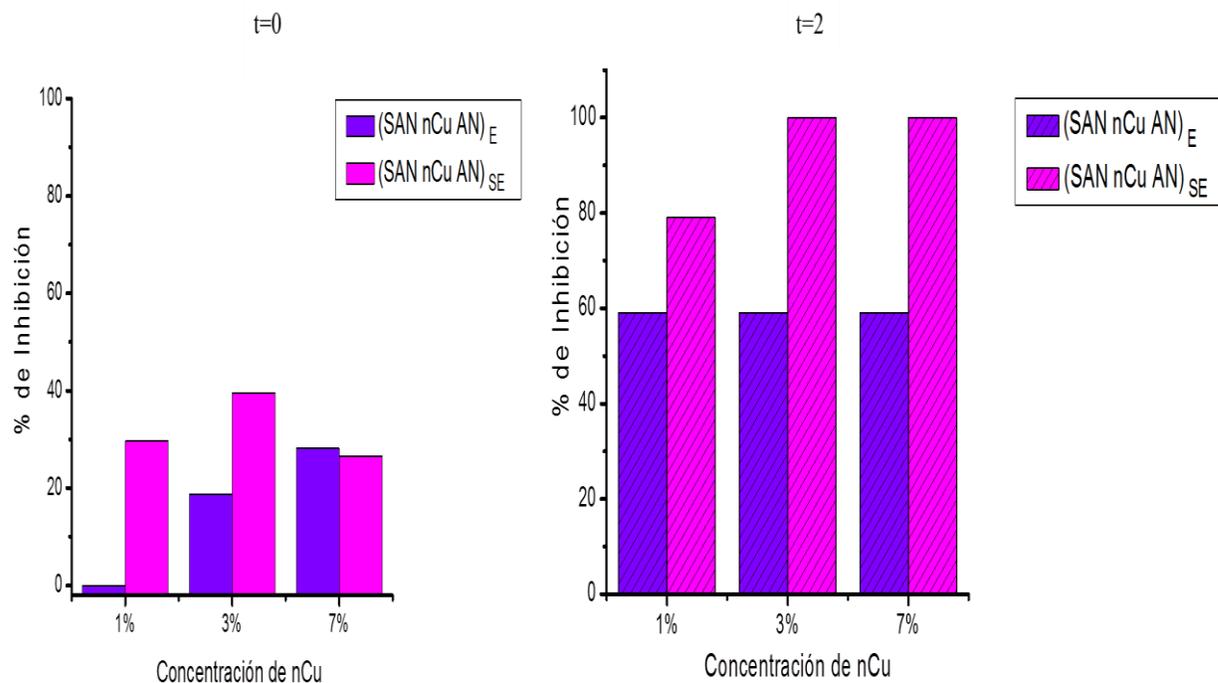


Figura 33. Inhibición del crecimiento de *P. aeruginosa* frente a los nanocompuestos de (SAN nCu AN)_E y (SAN nCu AN)_{SE} con 1, 3 y 7% en peso de nCu a tiempo cero (t=0) y dos horas (t=2).

Una de las observaciones más importantes que se pueden hacer es que estos nanocompuestos mostraron un caso contrario a los resultados mostrados por los nanocompuestos con PMMA, ya que para los de SAN los nanocompuestos erosionados mostraron una menor actividad antibacteriana, es decir para este caso los nanocompuestos no erosionados mostraron un mayor porcentaje de inhibición en el crecimiento bacteriano.

Hay que recordar que los nanocompuestos de SAN erosionados presentaron una mayor concentración de oxígeno después del tratamiento por plasma, por lo que es posible que el oxígeno haya inhibido el acercamiento o la adhesión de las bacterias a la superficie del nanocompuesto y que por esta razón se haya presentado una menor inhibición de la bacteria.

Comparando las Figuras 32 y 33, se puede apreciar de forma general que los nanocompuestos de SAN fueron mejores inhibidores del crecimiento de *P. aeruginosa* que los nanocompuestos de PMMA, una razón por la cual se obtuvo este comportamiento puede ser atribuido a que el SAN presenta el grupo ciano (-CN), el cual es altamente tóxico y tiene la capacidad de inhibir la multiplicación celular de algunas algas y bacterias sensibles como las *Pseudomonas* [80], lo cual puede explicar porque los nanocompuestos preparados con SAN presentaron mayor porcentaje de inhibición comparados con los de PMMA.

Actualmente la información acerca del comportamiento microbiológico de los nanocompuestos erosionados es muy poca, pero existen trabajos de investigación del efecto antimicrobiano de nanocompuestos de cobre, por ejemplo, Alekseeva y col. [81], estudiaron un nanocompuesto a partir de celulosa con nanopartículas de cobre modificadas químicamente y sin modificar frente a *Staphylococcus*, como resultado obtuvieron que en los nanocompuestos con las nanopartículas modificadas hubo muerte celular absoluta probablemente debido a la interacción del metal con las proteínas de la bacteria, lo que da como resultado un daño en la pared celular.

6.2.6.2. Actividad antimicrobiana de nanocompuestos contra *Aspergillus niger*

Por otra parte se evaluó la actividad microbiológica de los nanocompuestos preparados con SAN y PMMA (erosionados y no erosionados) contra el hongo *Aspergillus niger*. En la Figura 34 se presentan las gráficas de los resultados obtenidos para el nanocompuesto de PMMA con nCu MMA al 1, 3 y 7% en peso de las nanopartículas, mientras que en la Figura 41 se muestran los resultados obtenidos para los nanocompuestos SAN nCu AN de igual manera con 1, 3 y 7% en peso de las nanopartículas. Se observa que los nanocompuestos presentan un efecto inmediato de inhibición del hongo y que todos los nanocompuestos conteniendo las nanopartículas de cobre a diferentes concentraciones fueron altamente efectivos para eliminar el hongo *A. niger*, de hecho todos los compuestos presentaron un efecto inhibitorio del 100% para las tres concentraciones de nanopartículas.

Con base a estos resultados, es necesario evaluar el efecto de la erosión y/o de la cantidad necesaria de nanopartículas en los nanocompuestos a una concentración menor a las probadas, por ejemplo una concentración menor al 0.5%, para poder determinar el efecto inhibitorio del hongo *A. niger* (concentración mínima inhibitoria) en presencia de estos nanocompuestos.

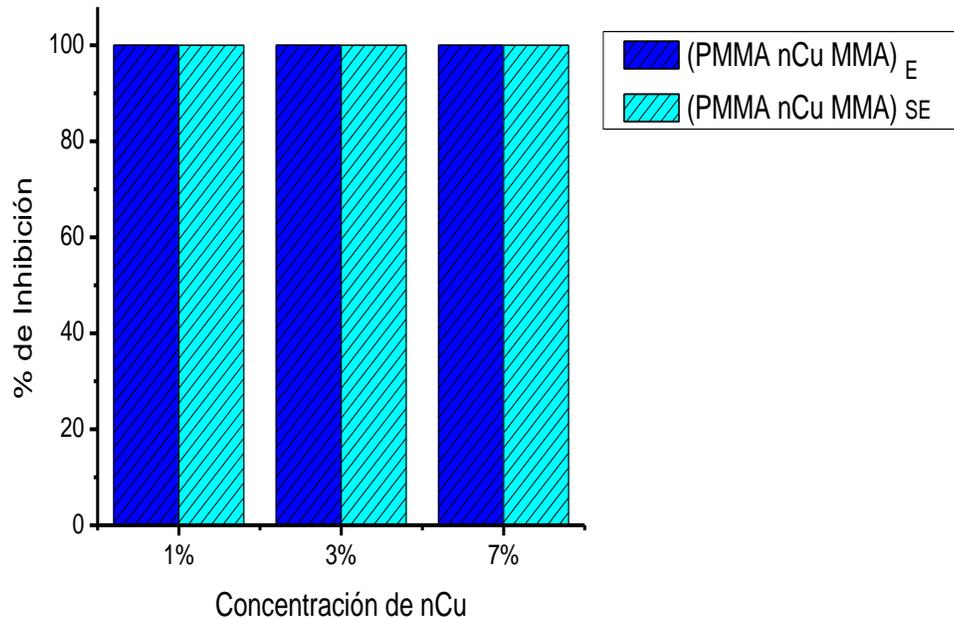


Figura 34. Inhibición del crecimiento de *A. niger* frente a los nanocompuestos de (PMMA nCu MMA)_E y (PMMA nCu MMA)_{SE} conteniendo 1, 3 y 7% en peso de nCu.

Los resultados para los nanocompuestos de SAN (Figura 35) muestran que el efecto inhibitorio fue ligeramente menor que en el caso de los nanocompuestos de PMMA, ya que en éste caso el efecto inhibitorio hacia el hongo *A. niger*, fue ligeramente menor, específicamente para el nanocompuesto conteniendo un 1% de las nanopartículas de cobre se aprecia que los nanocompuestos sin erosionar y erosionados presentan porcentajes de inhibición del 70 y 73% respectivamente, y en los nanocompuestos de SAN con 3 y 7% de nanopartículas de cobre, la inhibición fue del 100%, independientemente si los nanocompuestos fueron o no erosionados por plasma.

De acuerdo a los resultados observados en este punto, se puede indicar que los nanocompuestos a base de cobre son altamente efectivos para eliminar el hongo *A. niger*, y que la interacción del cobre con cada tipo de microorganismo es diferente, en algunos casos inhibirá solamente un porcentaje de esos microorganismos y en otros casos los podrá eliminar de forma rápida y efectiva al 100% como es el caso de su interacción con el hongo *A. niger*.

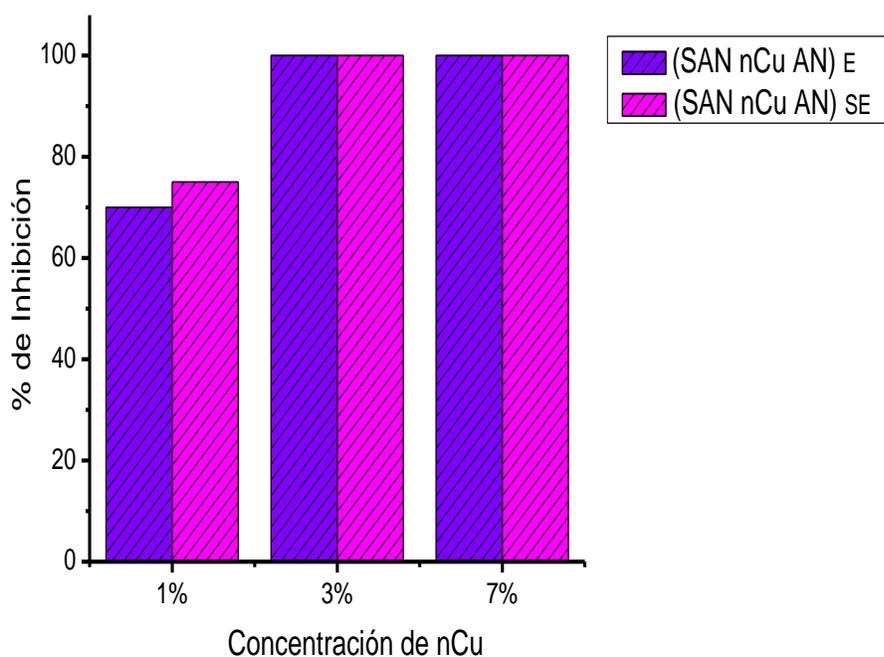


Figura 35. Inhibición del crecimiento de *A. niger* frente a los nanocompuestos (SAN nCu AN)_E y (SAN nCu AN)_{SE} con 1, 3 y 7% en peso de nCu.

De igual manera que en el caso de *P. aeruginosa* no hay reportes sobre el efecto de la erosión superficial en nanocompuestos de cobre frente a *A. niger*. Sin embargo existen documentos donde mencionan la actividad antifúngica de las nanopartículas de cobre, por ejemplo Ivanov-Omskii y col. [82], doparon una matriz polimérica de carbono con cobre de tamaño nanométrico, demostrando que las películas que contenían cobre inhibían el crecimiento de diferentes tipos de hongos, entre ellos el crecimiento de *A. niger* en comparación con las películas sin nanopartículas de cobre.

Una de las posibles aplicaciones de estas películas fabricadas en el presente trabajo podría ser como recubrimientos contra el biodeterioro de materiales. Aunque prácticamente se puede recubrir cualquier tipo de superficie con los nanocompuestos preparados en este trabajo, estos recubrimientos como se ha visto en los resultados presentan excelentes propiedades contra la bacteria *P. aeruginosa* y el hongo *A. niger*, los cuales pueden causar infecciones en pacientes inmunodeprimidos hospitalizados mediante fuentes exógenas o endógenas, por lo que es recomendable el uso de estos nanocompuestos para aplicaciones en el área médica. Además se recomienda hacer pruebas antimicrobianas contra otros microorganismos de interés para poder ampliar el uso de estos materiales formulados con nanopartículas de cobre modificadas en otras áreas de la industria como alimentaria, la construcción, etc.

VII. CONCLUSIONES

- Es posible modificar nanopartículas de cobre con plasma de ácido acrílico, metilmetacrilato y acrilonitrilo en forma de recubrimientos poliméricos en la superficie de las nanopartículas.
- Las nanopartículas de cobre modificadas con MMA y AN mostraron comportamientos hidrofóbicos al ser colocadas en agua. Este efecto no fue observado en las nanopartículas modificadas con AA, el AA que contiene grupos químicos en su estructura, los cuales son más compatibles con el agua. Los recubrimientos de MMA y AN protegieron a las nanopartículas de cobre contra la corrosión.
- Se mejoró la estabilidad térmica de ambos polímeros (PMMA y SAN) con la adición de las nanopartículas de cobre, en el caso del PMMA la temperatura de degradación se incrementó hasta en 44°C para PMMA con 7% de nCu, mientras que en los nanocompuestos de SAN, la estabilidad térmica se mejoró hasta en 16°C, para nanocompuestos con 1% de nCu. La mejora en estabilidad térmica es un indicativo de que hubo una buena dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, y que además hubo una buena compatibilidad entre ambas fases.
- La presencia de nCu en las matrices poliméricas incremento la temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros, además las nanopartículas impidieron el movimiento de las moléculas de polímero, dando como resultado un ligero incremento en la temperatura de transición vítrea proporcionándole una mayor rigidez a la matriz polimérica. Para los nanocompuestos con PMMA la Tg se incrementó en hasta 5°C, mientras que para los nanocompuestos preparados con SAN la Tg tuvo un aumento de 11.2°C.

-
- En el SEM fue posible observar que las nanopartículas de cobre quedaron más expuestas en la superficie de los nanocompuestos por efecto de la erosión del plasma de aire y al mismo tiempo que las nanopartículas están ancladas al polímero entrecruzado. Por lo que al quedar expuestas en la superficie las nanopartículas pueden interactuar mejor con las bacterias u hongos.
 - Los nanocompuestos a las concentraciones probadas de nanopartículas de cobre (1, 3 y 7%) inhibieron al 100% el crecimiento del hongo *A. niger*, siendo esta inhibición independiente del tratamiento por plasma. Mientras que para el caso de la *P. aeruginosa* el tratamiento por plasma sí tuvo un efecto directo sobre el crecimiento de la bacteria, donde se observó que los nanocompuestos de PMMA erosionados por plasma presentaron mejores propiedades antibacterianas que los no erosionados.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Nel A., Xia T., Li N, *Science*, 311, 622-627, 2006.
- [2]. Jinjun S., Votruba A.R., Farokhzad O.C., Langer R, *Nano Letters*, 10, 3223-3230, 2010.
- [3]. Chen X., Schluesener H.J., *Toxicology Letter*, 176, 1-12, 2008.
- [4]. Singh J.P., Zhang X.G., Li H., Singh A., Singh N., *Electrochemical Science*, 3,416-426, 2008.
- [5]. Magdassi S., Grouchko M., Kamyshny A., *Materials*, 3, 4626-4638, 2010.
- [6]. Huang X., Jain P.K., El-Sayed I. H., El-Sayed M.A., *Nanomedicine*, 2(5), 681-693, 2007.
- [7]. Ramyadevi J., Jeyasubramanian K., Marikani A., Rajakumar G., Rahuman A., *Materials Letters*, 71, 114-116, 2012.
- [8]. Blackman J., *Metallic Nanoparticles*, 1-4, 2009.
- [9]. Wang D., Zhu J., Yao Q., Wilkie C.A., *Chemistry of materials*, 14, 3837-3843, 2002.
- [10]. Frankamp B.L., Fischer N. O., Hong R., Srivastava S., Rotello V. M., *Chemistry of Materials*, 18, 965-959, 2006.
- [11]. Dante S., Hou Z., Risbud S., Stroeve P., *Langmuir*, 15, 2176-2182, 1999.
- [12]. Cao Z., Zhanga Z., Wangb F., Wang G., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 340, 161-167, 2009.
- [13]. Lin W., Huang Y., Zhou X. D., Ma Y., *Toxicology and Applied Pharmacology*, 217, 252-259, 2006.
- [14]. Chowdhury M.H., Ray K, Gray S.K., Pond J., Lakowicz J.R., *Analytical Chemistry*, 81, 1397-1403, 2009.
- [15]. Shahverdi A.R., Fakhimi A., Shahverdi H.R., Minaian S., *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 3, 168- 171, 2007.
- [16]. Wei Y., Steven C., Bartlomiej K., Huda S., Gray T.P., Grzybowski B.A., *Physical Chemistry*, 114, 15612-15616, 2010.
- [17]. Qiu-li Z., Zhi-Mao Y., Zhi-Mao Y., Xin-zhe L., Ying-juan G., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 240-244, 2010.

-
- [18]. Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S, Kim J., *Colloid and Interface Science*, 311 417-424, 2007.
- [19]. Zhang W., Qiao X., Chen J., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299, 22–28, 2007.
- [20]. Nikoobakht B., El-Sayed M.A., *Langmuir*, 17, 6368-6374, 2001.
- [21]. Marrero K., Fando R., *CENIC Ciencias Biológicas*, 40, 186-198, 2009.
- [22]. Theivasanthi T., Alagar M., *Annals of Biological Research*, 2(3), 368-373, 2011.
- [23]. Williams J.R., Morgan A.G., Rouch D.A., Brown N.L., B.T. Lee., *Applied and Environmental Microbiology*, 59(8), 2531-2537, 1993.
- [24]. Gordon A.S., Howell L.D., Harwood V., Can J., *Microbiology*, 40(5), 408-411, 1994.
- [25]. Raffi M., Mehrwan S., Bhatti T.M., Akhter J.I, Hameed A., Yawar W., Hasan M.M., *Annals of Microbiology*, 60, 75–80, 2010.
- [26]. Mulligan A.M., Wilson M., Knowles J.C., *Biomaterials*, 24, 1797-1807, 2003.
- [27]. Kim Y.H., Lee D.K., Cha H.G., Kim C.W., Kang Y.C., Kang Y.S., *Physical chemistry*, 110, 24923-24928. 2006.
- [28]. Ruparelia J.P., Chatterjee A.K., Dutttagupta S.P., Mukherji S., *Acta Biomaterialia*, 4, 707-716, 2008.
- [29]. Jansen J., Lexcelent C., Schryvers D., *Solid State Communications*, 116, 273-277, 2000.
- [30]. Canturk O., Nesrin H., *J. Biomaterials Science Polymer*, 18, 759–773, 2007.
- [31]. Fitzpatrick R., *Introduction to Plasma Physics*, 5-8, 1998.
- [32]. Goossens O., Dekempeneer E., Vangeneugden D., Leest R.V., Leys C., *Surface and Coatings Technology*, 474, 142-144, 2001.
- [33]. Merche D., Vandencastele N., Reiners F., *Thin Solid Films*, 520, 4219–4236, 2012.
- [34]. Cao J., Matsoukas T., *Materials Research Society Symposium*, 635, 12.1- 12.6, 2001.
- [35]. Zhu F., Siu-Wai Kong E., Zhang J., Zhang Y., *Chemical Physics Letters*, 423, 270–275 2006.
- [36]. Shi D., Lian J., He P., Wang L.M., Van Ooij W., Schulz M., Liu Y., Mast D., *Applied Physics Letters*, 81, 5216-5218, 2002.
-

-
- [37]. Ramos-deValle L. F., Neira-Velázquez M. G., Hernández-Hernández E., *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1893–1899, 2008.
- [38]. Neira-Velázquez M.G., Ramos-deValle L. F., Hernández-Hernández E., Ponce-Pedraza A., Solís-Rosales S. G., Sánchez-Valdez S., Bartolo-Pérez P., González-González V., *Plasma Processes and Polymers.*, 8, 842–849, 2011.
- [39]. Paul D.R., Robeson L.M., *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- [40]. Zhao X., Lv V., Pan B., Zhang W., Zhang S., Zhang Q., *Chemical Engineering*, 170, 381–394, 2001.
- [41]. Avella M., Errico M.E, Martelli S., Martuscelli E., *Applied Organometallic Chemistry*, 15, 435-439, 2001.
- [42]. Xia X, Cai S., Xie C., *Materials Chemistry and Physics*, 95, 122-129, 2006.
- [43]. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, 111-112, 2003.
- [44]. Gilmar J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Manias E., *Chemistry of Materials*, 12, 1866, 2000.
- [45]. Bourgibot S., Lebrus M., Dabrowski F., Kashiwagi J.W., *Fire and Materials*, 24, 201, 2000.
- [46]. Xu R., Manias E., Snyder A.J., Runt J., *Macromolecules*, 32, 337, 2001.
- [47]. Bharadwaj R.K., *Macromolecules*, 34, 9189, 2001
- [48]. Kong H., Langmuir J.J., *Langmuir*, 24, 2051-2056, 2008.
- [49]. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M, Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E., *Polymer*, 45, 487-506, 2004.
- [50]. Cady N.C., Behnke J.L., Strickland A.D., *Advance Functional Materials*, 21, 2506-2514, 2011.
- [51]. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L., Blev-Zacheo T., D’Alessio M., Zambonin P.G., Traversa E., *Chemistry of Materials*, 17, 5255-5262, 2005.
- [52]. Peng Z., Cai S., Xia X., Xie C., *Applied Polymer Science*, 124, 3348-3356, 2011.
- [53]. Pinto R., Marques P., Pascoal-Neto C., Trindade T., Daina S., Sadocco P., *Acta Biomaterialia* 5 ,2279–2289. 2009.
- [54]. Esteban-Tejeda L., Malpartida F., Esteban-Cubillo A., Pecharromán C., J.S. Moya.,
-

-
- Nanotechnology*, 20(50), 5701, 2009.
- [55]. Kandare E., Deng H., Wang D., Hossenlopp J.M., *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 2006.
- [56]. Huang C., Chen L., Yang C., *Polymer Bulletin*, 41, 585–592, 1998.
- [57]. Longano D., Ditaranto N., Cioffi N., Niso D., Sibillano T., Ancona A., Conte A., Del Noble M.A., Sabbatini L., Torsi L., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(4), 1179-1186, 2012
- [58]. Singhal A.K., Lal M., Kabi S. R., Mathur R.B., *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3, 2012.
- [59]. Zhong T., Oporto G.S., Jaczynski J., Tesfai A.T., Armstrong J., *Wood and Fiber Science*, 45(2), 2013.
- [60]. Xue B., Jiang Y., Liu D., *Materials Transactions*, 52, 96-101, 2011.
- [61]. Mattei M., Moles A., *La química en la restauración*, 220-222, 2001.
- [62]. Bilurbina L., Liesa F., *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*, 28-30, 1990.
- [63]. Borjas J., Tesis de maestría, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, Coahuila.
- [64]. Shi D., He P., Lian J., Wang L., Van Ooij W., *Materials Research Society*, 17(10), 2555- 2560, 2002.
- [65]. Bhat N. V., Upadhyay D. J., *Plasmas and Polymers*, 8(2), 99-118, 2003.
- [66]. Hirotsu T., Tagaki C., Partridge, A. *Plasmas and Polymers*, 7(4), 353-366, 2002.
- [67]. O'Toole L., Beck A.J., Short R.D., *Macromolecules*, 29(15), 5172-5177, 1996.
- [68]. Akhavan1 A., Sheikh N., Beteshobabrud R., *Nuclear Science and Technology*, 50, 80-84, 2010.
- [69]. Emmons E. D., Kraus R.G., Duvvuri S., Covington A. M., *Polymer Science*, 45, 358-367, 2007.
- [70]. Salavati-Niasari M., Davar F., *Materials Letters* 63, 441–443, 2009.
- [71]. Yin M., Chun-Kwei W., Lou Y., Burda C., Koberstein J., Zhu Y., O'Brien S., *American Chemical Society*, 127, 9506-9511, 2005.
- [72]. Yabuki A., Tanaka S., *Materials Research Bulletin*, 46, 2323–2327, 2011.
- [73]. Motaung T. E., Luyt A.S., Bondioli F., Messori M., Saladino M.L., Spinella A., Caponetti E., *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1325-1333, 2012.
-

-
- [74]. Wang H., Xu P., Zhong W., Shen L., Du Q., *Polymer Degradation and Stability*, 87, 319-327, 2005.
- [75]. Guo Z., Liang X., Pereira T., Scaffaro R., Thomas H., *Composites Science and Technology* 67, 2036–2044, 2007.
- [76]. Khaled S.M., Sui R., Charpentier P.A., Rizkalla A.S., *Langmuir*, 23 (7), 3988-95, 2007.
- [77]. España-Sánchez B. L., Ávila-Orta C. A., Neira Velázquez M. G., Solís-Rosales S. G., González-Morones P., *Materials Research Society*, 1479, 2012.
- [78]. España-Sánchez B. L., Ávila-Orta C. A., Padilla-Vaca F., Neira Velázquez M. G., González-Morones P., Rodríguez-González J. A., Hernández-Hernández E., Rangel-Serrano A., Díaz Barriga-C E., Yate L., Ziolo R. F., *Plasma Processes and Polymers* (en proceso de Publicación por la editorial).
- [79]. Becerra A., Rodríguez-Llamazares S., Carrasco C., Díaz-Visurraga J., Riffo C. Mondaca M. A., *High Performance Polymers*, 25(1), 51–60, 2012.
- [80]. Ramakrishna C., Dave H., Ravindranathan M., *Scientific & Industrial Research*, 58, 925-947, 1999.
- [81]. Alekseeva O., Chulovskaya S., Bagrovskaya N., Parfenyuk V., *Chemistry & Chemical Technology*, 5(4), 447-450, 2011.
- [82]. Ivanov-Omskii V.I., Panina L.K., Yastrebov S.G., *Carbon* 38, 495–499, 2000.
- [83]. Kakudo N., Kasay M., *X-Ray Diffraction by Polymers*, 463, 1972.
- [84]. Griffiths R. P., Haseth J. A., *Fourier transform infrared spectroscopy 2nd ed.*, 2007.
- [85]. Wunderlich B., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 45(3), 577-578, 1995.
- [86]. Kampf G., *Characterization of plastics by physical methods: Experimental techniques and practical applications*, 1986.
- [87]. Feliu S., *Revista de Metalurgia de Madrid*, 29(5), 307-319, 1993.

IX. ANEXO

9.1 Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)

La difracción de rayos X (WAXD) es una técnica que permite estudiar la disposición de los átomos o moléculas en el espacio, en el caso de cristales corresponde a arreglos tridimensionales periódicos. Lo anterior se hace posible gracias a la interacción que se produce entre el material y la radiación electromagnética y a los efectos de interferencias que resultan cuando las estructuras son comparables en tamaño a la longitud de onda de la radiación. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado, las interferencias son nítidas y la radiación es difractada bajo condiciones experimentales específicas, proporcionando información referente a las estructuras dispersantes.

Los materiales cristalinos producen señales de difracción bien definidas a determinados ángulos, mientras que los materiales amorfos producen señales anchas y de baja intensidad. Entonces los materiales semicristalinos como algunos termoplásticos darán lugar a patrones con señales bien definidas y señales difusas. Esta técnica se utiliza para la caracterización estructural y determinación de la orientación y el arreglo de las cadenas [83]. En la Figura 36 se presenta el esquema en el que se ilustra el diagrama de un difractómetro de rayos X.

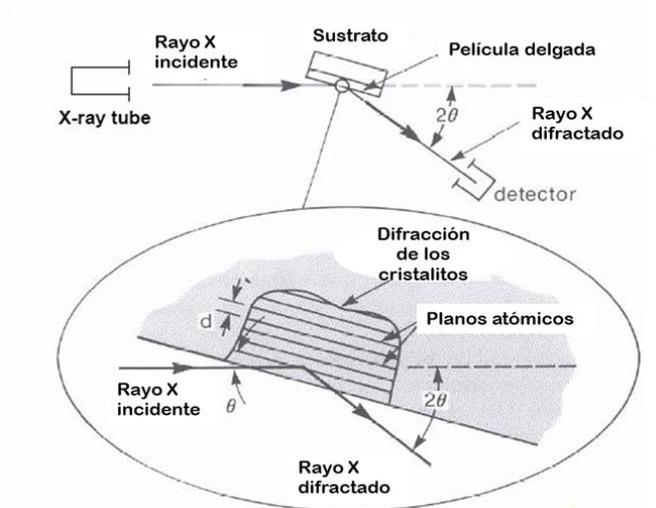


Figura 36. Diagrama de un difractómetro de rayos X.

9.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Herramienta importante para la determinación de los enlaces químicos en compuestos orgánicos e inorgánicos. La radiación infrarroja corresponde a la parte del espectro electromagnético situada entre la región visible y microondas.

Los grupos funcionales de las moléculas orgánicas muestran vibraciones características y a ellas les corresponden bandas de absorción en regiones definidas del espectro infrarrojo. Cualquier compuesto conteniendo enlaces covalentes absorbe la radiación electromagnética de la región del espectro de infrarrojo. Estas vibraciones moleculares están circunscritas en gran parte al grupo funcional y no abarca al resto de la molécula. De esta forma se pueden identificar a estos grupos funcionales por su banda de absorción. Este hecho, unido a la sencillez de la técnica del registro, hacen de la espectroscopia IR, el método más sencillo, rápido y fiable para asignar una sustancia a una clase de compuesto en particular [84]. En la Figura 37 se observa el diagrama general de un espectrofotómetro de infrarrojo.

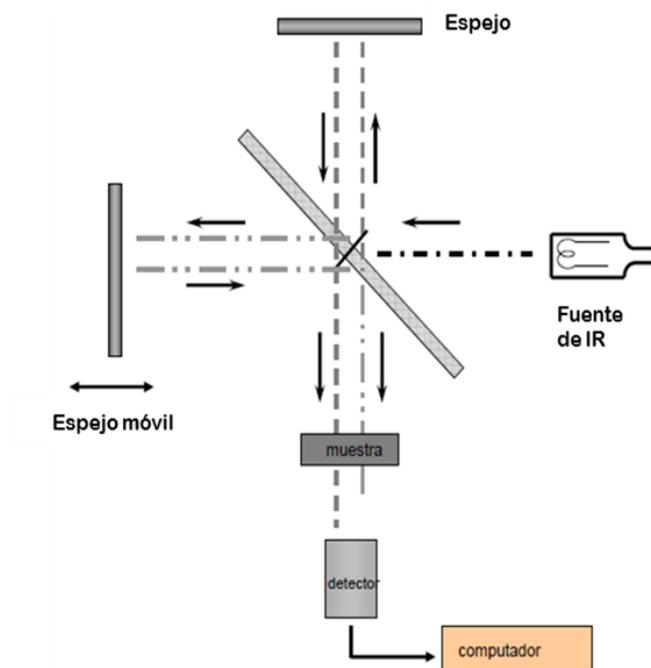


Figura 37. Diagrama general de un espectrofotómetro de infrarrojo.

9.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂. También se usan H₂, Cl₂, o SO₂. Las medidas pueden ser realizadas de forma isotérmica o dinámica.

Una característica fundamental de la técnica de TGA es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc [85]. En la Figura 38 se diagrama de un analizador termogravimétrico.

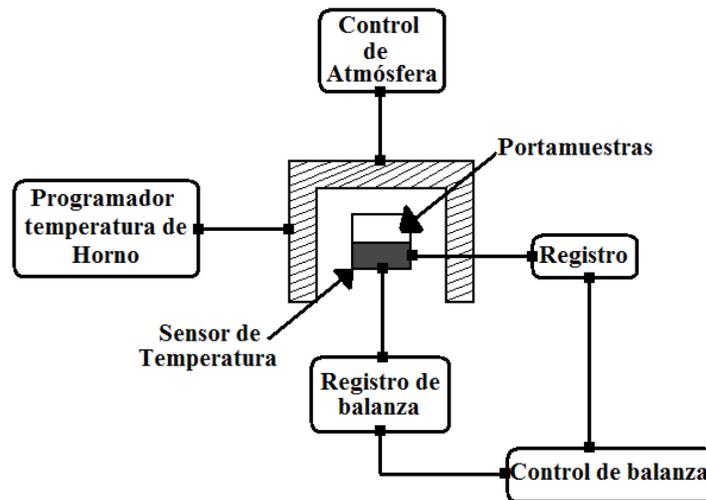


Figura 38. Diagrama de un analizador termogravimétrico.

9.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica mide la cantidad de energía que necesita una muestra para estar equilibrada térmicamente con un punto de referencia, mientras están sujetas a un programa de temperatura controlada. La técnica se fundamenta en que se debe mantener el sistema en equilibrio, por lo que, cualquier absorción o eliminación de calor por parte de la muestra deberá ser suministrado en la referencia, y esto es lo que se registra gráficamente. Así, cualquier absorción o eliminación de calor originado por la muestra para llevar a cabo cambios físicos o químicos quedará registrados de esta manera [85,86].

La característica de la técnica DSC se basa en que, prácticamente todos los materiales sólidos o líquidos, presentan procesos térmicos que involucran cambios en su entalpía o calor específico. El diagrama del equipo de DSC se muestra en la Figura 39.

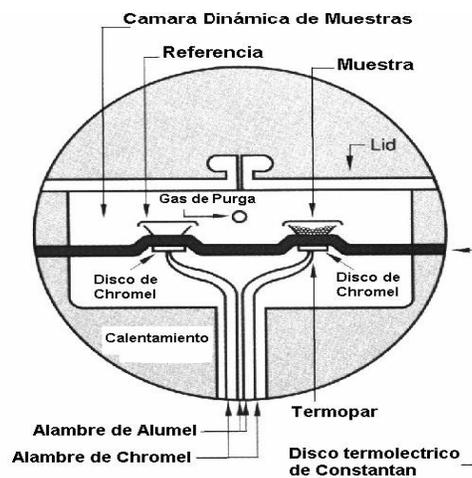


Figura 39. Diagrama de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

9.5 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La técnica se fundamenta en el uso de un haz de electrones los cuales son generados a partir de una fuente de electrones para la observación detallada de la microestructura de un material. Estos electrones (electrones primarios) son dirigidos hacia la superficie de una muestra en donde colisionan para generar electrones secundarios, estos últimos son detectados y modulados electrónicamente para generar una imagen [86]. Se muestra el diagrama de un microscopio electrónico de barrido en la Figura 40.

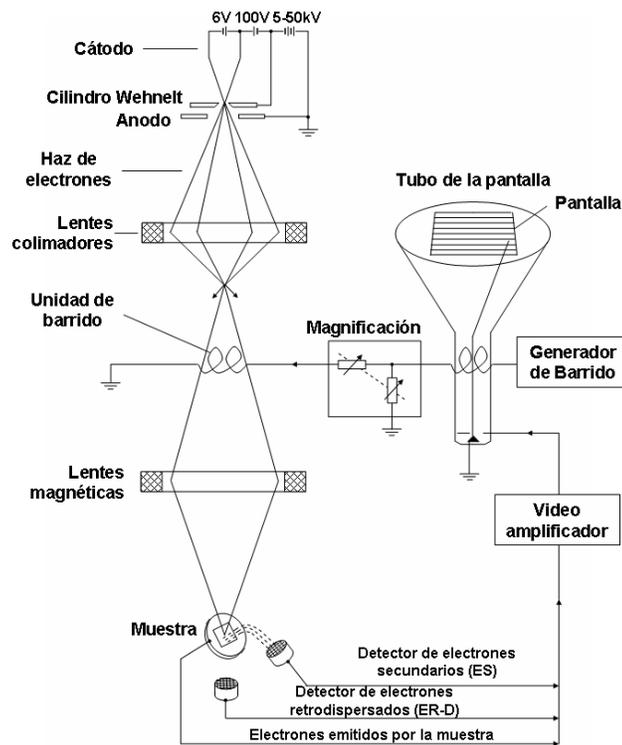


Figura 40. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido.

9.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 10 nm de profundidad).

Este procedimiento analítico también se conoce popularmente como ESCA, o espectroscopia electrónica para análisis químico. La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (Figura 41a) con una energía de ligadura [87]:

$$EB = h\nu - EK - W$$

Dónde:

$h\nu$ = la energía de los fotones.

EK = la energía cinética del fotoelectrón producido,

W = la función de trabajo del espectrómetro y

EB = la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico).

Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) (Figura 41b)

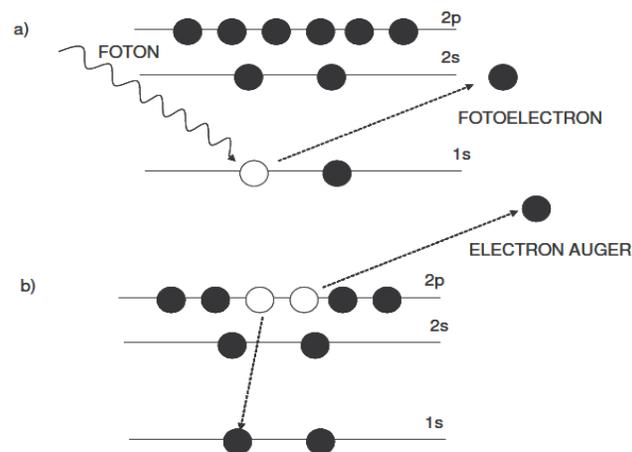


Figura 41. Diagrama del proceso fotoelectrónico por XPS.

Las aplicaciones más importantes de la técnica de XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra. Con una fuente $K\alpha$ de magnesio o aluminio, todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente un espectro general abarca un intervalo de energías cinéticas desde 250 a 1500 eV, que corresponde a energía de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos los picos están bien resueltos, y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0.1 %.