



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 5 de septiembre de 2023

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por GUADALUPE TELLEZ BARRIOS titulado Materiales poliméricos con nanopartículas de TiO₂ y ZrO₂ modificadas superficialmente, con propiedades antibioincrustantes el cual fue presentado el día 30 de agosto de 2023, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Presidente

Dr. Alejandro Lozano Morales
Secretario

Dra. Silvia Gpe. Solís Rosales
Vocal

ASESORES

Dr. Gregorio Cadenas Pliego

Dr. Christian Javier Cabello Alvarado



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: GUADALUPE TELLEZ BARRIOS FIRMA 

TITULO: Materiales poliméricos con nanopartículas de TiO₂ y ZrO₂ modificadas superficialmente, con propiedades antibioincrustantes

ASESORES: Dr. Gregorio Cadenas Pliego

FIRMA 

Dr. Christian Javier Cabello Alvarado FIRMA 

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 30 de Agosto de 2023


Sello de 4a Institución


Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA

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

TESIS

**Materiales poliméricos con nanopartículas de TiO₂ y ZrO₂ modificadas
superficialmente, con propiedades antibioincrustantes**

Presentada por:

GUADALUPE TELLEZ BARRIOS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Dr. Christian Javier Cabello Alvarado

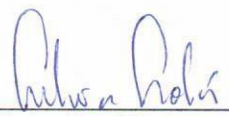
SINODALES



Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Presidente



Dr. Alejandro Lozano Morales
Secretario



Dra. Silvia Gpe Solís Rosales
Vocal



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

TESIS

**Materiales poliméricos con nanopartículas de TiO_2 y ZrO_2 modificadas
superficialmente, con propiedades antibioincrustantes**

Presentada por:

GUADALUPE TELLEZ BARRIOS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Dr. Christian Javier Cabello Alvarado

Saltillo, Coahuila. México.

Agosto, 2023

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 30 de agosto de 2023



GUADALUPE TELLEZ BARRIOS

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS DE MAESTRÍA

**“MATERIALES POLIMÉRICOS CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 y ZrO_2
MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE CON PROPIEDADES ANTI-
BIOINCRUSTANTES”**

Presentado por:

Q. GUADALUPE TELLEZ BARRIOS

Asesores:

DR. GREGORIO CADENAS PLIEGO

DR. CHRISTIAN JAVIER CABELLO ALVARADO



DEDICATORIA

A mis Padres:

José Pedro Tellez Padilla y Ma. Lucina Barrios Castañeda; por haberme forjado como la persona que soy, muchos de mis logros se los debo a ustedes, entre los que se incluye este.

A mi esposa:

Fernanda Demetria González: Por todo tu apoyo y comprensión, por siempre motivarme a ser más de lo que creo ser capaz y simplemente por llenar mi vida de grandes momentos.



AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo representa la culminación de dos años de trabajo y aprendizaje durante el que recibí apoyo de personas e instituciones que facilitaron las cosas para que este proyecto llegara a su fin, por lo que me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento.

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

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca de maestría

Al Centro Mexicano de Innovación en Energía Océano (CEMIE-OCÉANO), por dar soporte económico para desarrollar el presente trabajo. (Propuesta 845101; FORDECYT-PRONACES/ 845101/2019)

Especialmente a mis asesores Dr. Gregorio Cadenas Pliego y Dr. Christian Javier Cabello Alvarado por su disposición en la dirección de este trabajo de investigación. Su paciencia, enseñanzas y consejos, fueron indispensables para llevar a cabo este trabajo de tesis.

A mis sinodales Dr. Carlos Alberto Ávila Orta, Dra. Silvia Guadalupe Solís y Dr. Alejandro Lozano Morales por sus valiosas recomendaciones y aportes para el enriquecimiento de este trabajo.

A quienes participaron en la etapa de experimentación:

Dra. Marissa Pérez Alvarez por el apoyo en las actividades de laboratorio y en la interpretación de las diferentes técnicas de caracterización.

Dra. Marlene Andrade por ayudarme en el uso de diferentes equipos como el DRX.

Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por el apoyo en los análisis de DSC y TGA.

Lic. Maricela García Zamora, por su apoyo y asistencia y disposición de todo el equipo y material del laboratorio, así como su apoyo en la interpretación de espectros FTIR.

Ing. Concepción González por su asistencia técnica en el uso del medidor de ángulo de contacto

Dr. Sergio Mancillas por su asistencia técnica en el uso del perfilómetro.

A mis compañeros de laboratorio Iván Toledo, Michell Alcaraz quienes hicieron agradables los momentos de trabajo.

A mis amigos, quienes durante este tiempo estuvieron en el preciso momento y con la palabra adecuada: Ing. Carlos Rubén Flores, MTP. Diana Micare Ramírez, MC. Iván Toledo y a todos mis compañeros de generación. Muchas gracias por su amistad y los buenos momentos que pasamos a lo largo de estos dos años.

Gracias por ayudarme a hacer ciencia



Tabla de contenido

ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	vii
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. ANTECEDENTES	5
3.1. Recubrimientos poliméricos	5
3.1.1 Aplicaciones de recubrimientos poliméricos.....	5
3.1.2. Tipos de recubrimientos poliméricos	6
3.1.3 Métodos o formas de aplicación para los recubrimientos	7
3.1.4. Desarrollo de recubrimientos anti bioincrustantes (RABI)	8
3.2 Resinas acrílicas	9
3.3 NPs de óxidos metálicos	9
3.4 NPs de TiO ₂ y ZrO ₂	10
3.5 Métodos generales de síntesis de NPs de TiO ₂ y ZrO ₂	11
3.5.1 Método de precipitación controlada de NPs TiO ₂ y ZrO ₂	11
3.5.2 Método de síntesis verde de NPs TiO ₂ y ZrO ₂	11
3.5.3 Método térmico para NPs TiO ₂ y ZrO ₂	12
3.5.4 Método sol-gel para NPs TiO ₂ y ZrO ₂	12
3.6 Aplicaciones antimicrobianas de NPs inorgánicas	13
3.7 Modificación de NPs	14
3.7.1 Dispersión y distribución de NPs	14
3.7.2 Tipos de modificación de NPs.....	14
3.7.3 Modificación superficial para NPs TiO ₂ y ZrO ₂	15
3.8 Tratamiento de ultrasonido	15
3.9 AA de las NPs	17
3.9.1 AA de NPs TiO ₂ y ZrO ₂	18
3.9.2 Aumento de la mojabilidad con NPs TiO ₂ y ZrO ₂	18
3.9.3 Aplicaciones de NPs de TiO ₂ y ZrO ₂ en recubrimientos anti bioincrustantes	19
4. JUSTIFICACIÓN	21
5. HIPÓTESIS	21
6. OBJETIVOS	21



6.1	Objetivo General	21
6.2	Objetivos Específicos.....	21
7.	PARTE EXPERIMENTAL	22
7.1	Materiales	22
7.2	Metodología y caracterización	22
	7.2.1 Metodología y caracterización, parte experimental I: Proceso de modificación de NPs de TiO ₂ y ZrO ₂ con ácido láctico y ácido esteárico mediante ultrasonido de frecuencia fija.....	23
	7.2.1.1 Metodología Parte I.....	23
	7.2.1.2 Caracterización Parte I.....	23
	7.2.2 Metodología y caracterización, parte experimental II: Formulación de los recubrimientos nanoestructurados.....	27
	7.2.2.1 Metodología Parte II.....	27
	7.2.2.2 Caracterización Parte II.....	28
	7.2.3 Metodología y caracterización, parte experimental III: Aplicación sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304.....	28
	7.2.3.1 Metodología Parte III.....	28
	7.2.3.2 Caracterización Parte III.....	28
8.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
	8.1 Análisis de resultados, parte experimental I. Proceso de modificación de NPs de TiO ₂ y ZrO ₂ con ácido láctico y ácido esteárico mediante ultrasonido de frecuencia fija.....	32
	8.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	33
	8.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	35
	8.1.3 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR)	38
	8.1.4 Análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	39
	8.1.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	42
	8.1.6 Análisis de la actividad antibacteriana (AA)	44
	8.2 Análisis de resultados, parte experimental II. Formulación de los recubrimientos nanoestructurados.....	47
	8.2.1 Análisis de potencial zeta (Pz)	47
	8.3 Análisis de resultados, parte experimental III. Aplicación sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304	48
	8.3.1 Análisis de rugosidad (Ra).....	48
	8.3.2 Análisis del ángulo de contacto de los sustratos recubiertos.....	49
	8.3.3 Análisis de la adherencia de acorde a la norma ASTM D3359	51
	8.3.4 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)	53

9. CONCLUSIONES	57
10. TRABAJO A FUTURO	58
11. REFERENCIAS	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustración esquemática de diferentes organismos incrustantes marinos adheridos a las superficies del casco de los barcos y sus impactos negativos en la industria marina (Jin, 2022) [15].	2
Figura 2. Esquema que representa las tres etapas de la contaminación biológica (Jin, 2022) [15].	4
Figura 3. Aplicaciones de los recubrimientos poliméricos [https://soloindustria.com/castolin-eutectic-lanza-una-nueva-gama-de-recubrimientos-polimericos-avanzados-para-reparaciones-rapidas-en-frio/] ..	6
Figura 4. Relación tamaño-área superficial de las NPs. Modificada de Róz et al. (2015) [26].....	9
Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO ₂ . (Prieto, 2009) [28].	10
Figura 6. Representación esquemática de las estructuras cristalinas del ZrO ₂ a) cúbica b) tetragonal c) monoclinica. Modificada de (Andrade, 2019) [31].	11
Figura 7. Espectro del sonido (Feng, 2011) [56].	15
Figura 8. Creación, crecimiento y colapso de una burbuja de cavitación (Vinatoru et al. 2017) [61]	17
Figura 9. Representación gráfica del mecanismo de acción antibacteriano de algunas NPs (Cu y ZnO). (Hermida, 2020) [65].....	18
Figura 10. Mecanismo antiincrustante de una superficie hidrofílica. (Jin,2022) [15].....	19
Figura 11. Diagrama de flujo de la metodología experimental.	22
Figura 12. Ácidos orgánicos empleados. Ácido esteárico (de lado izquierdo) y ácido láctico (de lado derecho).....	23
Figura 13. TGA 5500 y DSC 2500 TA Instruments.....	24
Figura 14. DRX Siemens D-5000 y XPS modelo K-ALPHA, Thermo Scientific.....	25
Figura 15. Esquema general del ajuste bacteriano para las E. coli y S. aureus.....	26
Figura 16. Procedimiento del análisis de la actividad antibacteriana de NPs de TiO ₂ y ZrO ₂ modificadas y sin modificar.	27
Figura 17. SEM, marca JEOL modelo JSM-7401F	29
Figura 18. Perfilómetro marca Keyence.....	29
Figura 19. Equipo de medición de ángulo de contacto, marca TRYPTE modelo TR-CA-1000.....	30
Figura 20. Diagrama de una gota sobre una superficie, variaciones en la tensión superficial y la energía libre.	30
Figura 21. Clasificación y resultados de la prueba de adherencia. Norma ASTM D3359	31
Figura 22. Cortador Elcometer 107.....	32
Figura 23. TGA de las NPs de ZrO ₂ y TiO ₂ modificadas y sin modificar.....	34
Figura 24. Difractograma de las NPs ZrO ₂ (color rojo) y TiO ₂ (color negro)	35
Figura 25. Difractogramas de las NPs de ZrO ₂ y TiO ₂ modificadas y sin modificar.....	36
Figura 26. FTIR de las NPs de ZrO ₂ y TiO ₂ modificadas y sin modificar.	39
Figura 27. Análisis XPS de NPs de ZrO ₂ modificadas y sin modificar.	40
Figura 28. Análisis XPS de las NPs de TiO ₂ modificadas y sin modificar.	41
Figura 29. Curvas de DSC para las NPs de ZrO ₂ y TiO ₂ modificadas y sin modificar.	43
Figura 30. AA de las NPs de ZrO ₂ y TiO ₂ modificadas y sin modificar vs E. coli.....	45



Figura 31. AA de las NPs de ZrO ₂ y TiO ₂ modificadas y sin modificar vs S. aureus.	46
Figura 32. Prueba de adherencia ASTM D3359 de la muestra TiO ₂ -AL-4%	52
Figura 33. Prueba de adherencia, ASTM D3359 de la muestra ZrO ₂ -AL-4%.....	52
Figura 34. Micrografía de SEM de la muestra blanco.	53
Figura 35. Micrografía de SEM de la muestra TiO ₂ -AE-4% (M3)	54
Figura 36. Micrografía de SEM de la muestra TiO ₂ -AL-4% (M5)	54
Figura 37. Micrografía de SEM de la muestra ZrO ₂ -AE-4% (M2).....	55
Figura 38. Micrografía de SEM de la muestra ZrO ₂ -AL-4% (M4).....	55
Figura 39. Micrografía de SEM de la muestra ZrO ₂ -AL-4% a 90,000 aumentos (M4)	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características y aplicaciones como recubrimientos de algunos materiales poliméricos [19].	6
Tabla 2. Etiquetado, NPs de TiO ₂ y ZrO ₂ modificadas y sin modificar.....	32
Tabla 3. Datos de TGA de NPs con y sin modificación superficial.....	33
Tabla 4. Datos de DRX de NPs TiO ₂ y ZrO ₂ modificadas y sin modificar.	37
Tabla 5. Energías de enlace y porcentajes atómicos de las NPs de ZrO ₂	40
Tabla 6. Energías de enlace y porcentajes atómicos de las NPs de TiO ₂	41
Tabla 7. Resultados de potencial zeta de las NPs modificadas y sin modificar.	47
Tabla 8. Datos de perfilometría de los sustratos recubiertos con las diferentes formulaciones.....	48
Tabla 9. Ángulo de contacto de los recubrimientos formulados. Sustratos AISI 304 (2x2 cm).....	50
Tabla 10. Datos de adhesión de sustratos recubiertos. AISI304 (5x5 cm).	51

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Debye-Sherrer.....	25
Ecuación 2. Actividad antibacteriana	27



1. RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se realizó la modificación y caracterización superficial de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 con dos ácidos orgánicos de origen natural y renovables, tales como: ácido láctico (AL) y ácido esteárico (AE), que contienen grupos funcionales del tipo ácido carboxílico. Para su posterior incorporación en resinas acrílicas comerciales y elaboración de recubrimientos poliméricos con propiedades antimicrobianas para la aplicación y protección de aceros utilizados en ambientes marinos. La formulación de los recubrimientos poliméricos con la incorporación de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas y sin modificar se logró con éxito. Ninguna NPs presentó una fuerte aglomeración que favoreciera la floculación de las mismas en la resina acrílica, las concentraciones empleadas de las NPs fueron de: 1, 2 y 4 % en peso. Para la optimización de las NPs, se realizó un estudio donde se determinó las mejores condiciones de dispersión para las NPs mediante ultrasonido empleando como surfactante el tergitol.

En la primera etapa se realizó la modificación superficial de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 empleando como fuente de energía un ultrasonido de frecuencia fija con sonda ultrasónica catenoidal, acoplada a un generador ultrasónico casero con una potencia de salida de 750 W, amplitud de onda del 50 %, a una frecuencia de 20 kHz, la sonicación se realizó a diferentes tiempos de reacción (30, 45, 60 y 120 min). En primera instancia se prepararon una serie de mezclas, conteniendo 0.5 g de NPs (de TiO_2 y otras de ZrO_2) y agua destilada. Todas las mezclas resultantes fueron calentadas a una temperatura de 80 °C, seguidas de la adición respectiva y por separado de los ácidos orgánicos AE y AL, manteniendo el tratamiento térmico durante 5 min; para posteriormente iniciar con el tratamiento de ultrasonido con los diferentes tiempos de reacción.

Luego, en la segunda etapa se realizó la formulación de los recubrimientos nanoestructurados, donde las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas fueron dispersadas previamente antes de su incorporación a la resina acrílica. La dispersión se realizó en agua destilada durante 30 min, empleando un baño de ultrasonido y 60 % de amplitud de onda del equipo. La solución acuosa con las NPs dispersas se mezcló con la pintura acrílica comercial, hasta obtener una integración homogénea mediante agitación mecánica. Se prepararon tres formulaciones conteniendo 1, 2 y 4 % en peso de NPs con respecto al recubrimiento. También, se evaluó la estabilidad de los recubrimientos nanoestructurados realizando la medición del potencial zeta de las formulaciones. La tercera etapa de la investigación consistió en la aplicación de los diferentes recubrimientos nanoestructurados formulados en diferentes tipos de sustratos como: el acero inoxidable y sustratos cerámicos. En esta etapa fueron evaluadas las propiedades mecánicas y antimicrobianas de los recubrimientos. La propiedad de adherencia de los recubrimientos se evaluó bajo los parámetros descritos en la norma ASTM D3359, obteniendo como resultado una calificación de 5B, que dentro de las especificaciones de la norma se refiere al más alto valor de adhesión. En cuanto a las propiedades antibacterianas de las NPs modificadas de TiO_2 y ZrO_2 , se evaluó la concentración bactericida mínima (CBM) de las mismas contra bacterias Gram negativas y Gram positivas de las cepas bacterianas *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, la evaluación de la AA se realizó de acuerdo a la norma ASTM E2149-01. Los resultados obtenidos de la AA de las NPs modificadas demostraron una mayor efectividad contra la bacteria *S. aureus*.

2. INTRODUCCIÓN

El Organismo Marino Internacional (OMI) define a la bioincrustación como: “La acumulación de organismos acuáticos como plantas, microorganismos y animales en superficies y estructuras sumergidas o expuestas al medio ambiente acuático”. En el *biofouling* o bioincrustación, se incluye el *microfouling* o microincrustación y *macrofouling* o macroincrustación. La microincrustación se atribuye a la adherencia de organismos microscópicos (incluidas las bacterias, las diatomeas y las sustancias viscosas que se producen en la superficie), mientras que la macroincrustación se refiere al asentamiento de organismos multicelulares grandes y distintos (como los percebes, gusanos tubícolas y frondas de algas) que se pueden ver a simple vista [1]. La bioincrustación causa efectos perjudiciales en los buques de transporte, intercambiadores de calor, plataformas y embarcaderos en alta mar, jaulas de acuicultura y otras estructuras sumergidas en entornos marinos, en la Figura 1 se presentan algunos ejemplos de este fenómeno.



Figura 1. Ilustración esquemática de diferentes organismos incrustantes marinos adheridos a las superficies del casco de los barcos y sus impactos negativos en la industria marina (Jin, 2022) [15].

En el caso de los buques marinos, la bioincrustación provoca alta resistencia a la fricción, lo que aumenta el consumo de combustible, los costos de mantenimiento y las emisiones de gases de efecto invernadero. El aumento en el consumo de combustible puede ser de hasta un 40 % y los costos generales durante el viaje de hasta un 77 % [2]. La bioincrustación marina también crea un ambiente muy agresivo y causa corrosión por picadura en los metales, lo que resulta en la degradación y falla de materiales y estructuras [3]. Algunos de los elementos del ecosistema marino que dañan las estructuras de los barcos y plataformas son el agua salada, el ataque biológico y las fluctuaciones de temperaturas [6]. En particular, la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) o biocorrosión, inducida por bacterias sulfato reductoras, es extremadamente dañina para las industrias marítima y de procesos [4]. Se estima que la biocorrosión y los daños relacionados cuestan entre 30 y 50 mil millones de dólares al año [5]. Una

alternativa es el uso de recubrimientos anti bioincrustantes (RABI), a base de materiales nanoestructurados y resinas acrílicas comerciales, para la protección de embarcaciones en el medio marino. Durante los últimos 20 años, después de la prohibición de recubrimientos con estaño y metales tóxicos, se ha dirigido la investigación a encontrar un recubrimiento que sea técnicamente factible y amigable con el medio ambiente. Para esto se debe de cumplir con ciertos requisitos, tales como: alta efectividad, estabilidad a largo plazo, durabilidad, aplicabilidad a gran escala, entre otros. Actualmente se reporta un creciente interés en los RABI (Recubrimientos Anti Bioincrustantes) a base de polímeros termoplásticos, ya que estos son baratos, no tóxicos, biocompatibles y fáciles de procesar, además sus funcionalidades se pueden modificar ajustando las propiedades *antifouling* o anti bioincrustantes [7]. Los RABI basados en materiales hidrofóbicos se aplican con éxito en entornos dinámicos, una de las desventajas de estos materiales es que presentan interacciones débiles (baja adherencia) y son fáciles de eliminar, sufriendo así un deterioro lo que provoca un desprendimiento en las superficies donde fueron aplicados. Algunos ejemplos de estos son los polímeros fluorados y elastómeros de silicona, debido a que estos presentan mayor estabilidad química en comparación con materiales derivados del polietilenglicol, sin embargo, ambos materiales presentan limitaciones como daño al recubrimiento lo que conduce a un ensuciamiento más rápido [8]. Las resinas acrílicas pertenecen en su mayoría, al grupo de los polímeros termoplásticos, dichas resinas se pueden presentar como diluciones en diversos disolventes orgánicos y con pequeñas partículas sólidas o como dispersiones en agua [9]. Las cualidades necesarias que debe tener una resina acrílica en dispersión como aglutinante de una pintura son: la adhesión, la capacidad de formación de película, la resistencia a la degradación, la flexibilidad y la transparencia. En los últimos años, los recubrimientos de resinas acrílicas base agua han tomado mucho auge debido a que presentan buena adherencia a diferentes superficies, son considerados de baja toxicidad y amigables con el medio ambiente, además se pueden adquirir fácilmente de manera comercial. Las características de las resinas acrílicas base agua son ideales para ser empleadas en recubrimientos marinos de bajo impacto ambiental, además de ser combinadas con NPs de baja toxicidad, que presenten características antimicrobianas, podría conducir a recubrimientos durables, económicos y amigables con el medio ambiente. Las NPs de TiO_2 y ZrO_2 puede ser una buena alternativa para este tipo de recubrimientos, debido a que se pueden adquirir fácilmente de manera comercial o ser sintetizadas mediante rutas de síntesis escalables y con nulos efectos ambientales. Además, la modificación superficial de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modifica sus propiedades fisicoquímicas y potencializa su AA [53].

Cualquier superficie expuesta en el medio marino, está sujeta a los efectos adversos del *biofouling*. De manera general el proceso de la bioincrustación es un proceso gradual [10], que se basa en tres etapas principales, tales como se muestran en la Figura 2 y se describen a continuación. En la primera etapa, después de ser sumergidas las superficies en el agua, las macromoléculas orgánicas e inorgánicas tales como: los polisacáridos y las proteínas, se adsorben inmediatamente en las superficies húmedas, esto con el propósito de formar una película acondicionadora [11]. La segunda etapa (al paso de los minutos y horas), propicia que los colonizadores primarios, en donde son incluidas: las bacterias y las diatomeas, se adhieran a la película acondicionadora para formar una biopelícula; cabe señalar que este proceso es reversible ya que las bacterias y las diatomeas pueden desprenderse [12]. A su vez, otras especies son atraídas como los: protozoos, los invertebrados y las larvas de algas; por señales fisicoquímicas (movimiento taxis) producidas por la microflora bacteriana [13], formando comunidades microscópicas individuales. En la tercera y última instancia, se formará una biopelícula compacta en la superficie, en donde a veces, el grosor de la biopelícula alcanzará valores de hasta 500 μm [14]. En las semanas

siguientes, los organismos macroincrustantes, como: algas, percebes, moluscos y mejillones cebra, se adherirán a la biopelícula para formar una comunidad macroscópica bioincrustante [15].

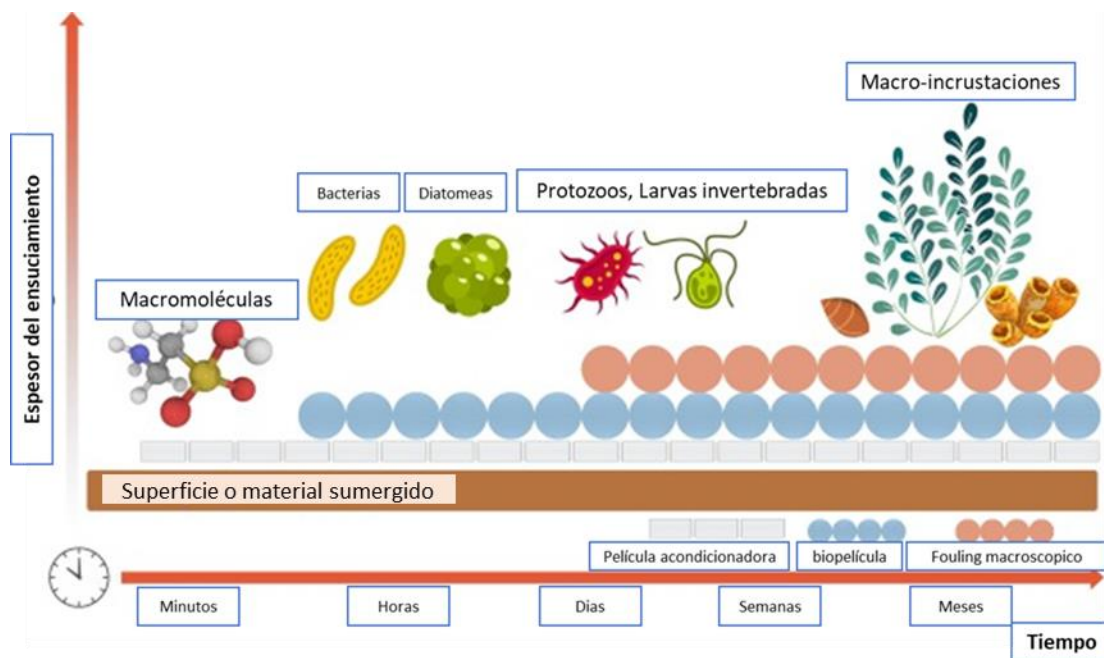


Figura 2. Esquema que representa las tres etapas de la contaminación biológica (Jin, 2022) [15].

La bioincrustación es un proceso muy dinámico, en donde hay diversos factores que afectan la adhesión de los microorganismos bioincrustantes específicos. Por ejemplo, la temperatura afecta la formación de las biopelículas y la reproducción de biomásas incrustantes, la salinidad afecta significativamente la densidad de las bacterias en las biopelículas a salinidad alta provoca densidades más bajas de bacterias. En cuanto a la velocidad de la corriente del agua, se establece que entre más rápido fluya el agua, mayor será la fuerza de corte del agua y por ende menos probabilidad habrá que los microorganismos bioincrustantes se acumulen en la superficie de los sustratos. Por otro lado, la ubicación geográfica marina también influye, ya que las profundidades de la costa y de los mares profundos son muy diferentes; por ejemplo: las profundidades del mar profundo oscilan entre 7 hasta 10 km y de las costas entre 50-200 m. Además, en comparación con el mar poco profundo, los microorganismos bioincrustantes en el mar profundo son principalmente microorganismos anaeróbicos. Finalmente, las propiedades del sustrato afectan la adhesión de los microorganismos ya que las propiedades del sustrato están relacionadas con la rugosidad de la superficie, estas propiedades son: la textura, el color y el ángulo de contacto en el medio marino. Por ejemplo, las superficies de los sustratos generalmente con mayor rugosidad o ásperas tendrán una mayor densidad de bioincrustaciones [16], aunque existe controversia en este punto.

La propuesta de esta investigación es que la AA de algunas NPs utilizadas para el mejoramiento de los recubrimientos anti bioincrustantes (RABI) podría permitir la inhibición, eliminación o disminución del fenómeno de la bioincrustación marina, debido al efecto biocida característico de las NPs, en la sección 3.9 de los antecedentes, se discutirá de manera general y específico del efecto biocida.

3. ANTECEDENTES

3. 1. Recubrimientos poliméricos

Los recubrimientos poliméricos son capas delgadas de polímero que se aplican a sustratos planos u objetos irregulares con funcionalidades específicas como adhesivos, películas fotográficas, protectores (anticorrosión) o decorativos (pintura). También, son utilizados para la formulación de recubrimientos protectores, debido a su buena adhesión y propiedades de formación de película y fotoestabilidad. Este tipo de recubrimientos poliméricos tienen un gran interés industrial y gran relevancia debido a sus propiedades físicas y químicas: impermeabilidad, estabilidad química y ambiental. Aunque los recubrimientos poliméricos son en su mayoría orgánicos, también pueden incluir partículas cerámicas o metálicas para aumentar la durabilidad, la funcionalidad o la estética. Es por ello que los recubrimientos poliméricos también tienen aplicaciones en diferentes áreas e industrias como: industria automotriz, aplicaciones arquitectónicas, en adhesivos etc.

Los métodos de aplicación de recubrimiento están diseñados para producir una capa de polímero tan delgada como sea posible, los recubrimientos poliméricos suelen tener un espesor del orden de 1-100 μm . Además, según el espesor deseado del recubrimiento, la reología del líquido y la velocidad de la red, existen diversos métodos de aplicación de los recubrimientos poliméricos. Aunque todos los recubrimientos poliméricos están diseñados para formar capas delgadas de polímero y que poseen características de impermeabilidad y homogeneidad cuando se secan; existen solo tres tipos de líquidos iniciales que pueden producir este resultado, y son: soluciones de polímeros, líquidos de monómeros y látex de polímero [17].

3.1.1 Aplicaciones de recubrimientos poliméricos

Los recubrimientos poliméricos sirven como capas protectoras y decorativas en la superficie en los diferentes bienes de consumo. Por ejemplo, para aplicaciones al aire libre, la durabilidad de un recubrimiento polimérico a menudo se ve limitada debido a la fotodegradación, por lo que se requieren recubrimientos más duraderos de alto rendimiento. La incorporación de nanomateriales en los recubrimientos es un tema que ha tenido un reciente interés para el desarrollo y fabricación de sistemas de recubrimiento polimérico con un mejor desempeño. Una alternativa para mejorar el rendimiento y las propiedades adhesión de los recubrimientos es la utilización de NPs, por ejemplo; las NPs más ampliamente utilizadas en recubrimientos poliméricos son: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y ZnO . Para aumentar la fotodegradación de los recubrimientos, se podrían utilizar las NPs de óxido de zinc (ZnO) y el óxido de titanio TiO_2 , ya que son utilizadas como agentes bloqueadores de los rayos ultravioleta por sus propiedades fotocatalíticas [18]. En la Figura 3 se presentan algunos ejemplos de las diversas aplicaciones que tienen los recubrimientos poliméricos.



Figura 3. Aplicaciones de los recubrimientos poliméricos

3.1.2. Tipos de recubrimientos poliméricos

Los recubrimientos orgánicos están compuestos principalmente de polímeros y presentan una gran diversidad de colores y texturas, además generalmente están formulados en suspensión líquida que cuando se seca forma una película delgada sobre sustratos de diferente naturaleza como metal, cerámico y polímero. Los recubrimientos están diseñados para cumplir con una o varias funciones entre las cuales es proteger la superficie del sustrato contra daños externos, mejorar el aspecto del producto, aumentar la resistencia al desgaste y reducir la fricción de la superficie; también tienen la capacidad de mejorar la conductividad eléctrica, aumentar la resistencia eléctrica, además de preparar la superficie para un procesamiento o tratamiento posterior y reconstruir las superficies gastadas o erosionadas de los diferentes objetos, superficies, sustratos recubiertos, etc. [19]. En la Tabla 1 se presentan algunos recubrimientos poliméricos junto con sus características y áreas de aplicación.

Tabla 1. Características y aplicaciones como recubrimientos de algunos materiales poliméricos [19].

Tipo de material polimérico	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas como recubrimientos
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Gran resistencia y tenacidad; resistente a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamable y soluble en disolventes orgánicos.	Recubrimientos de interiores de frigoríficos
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción, se puede usar hasta 260°C, nula o despreciable fluencia a temperatura ambiente	Aislamientos anticorrosivos, recubrimientos antiadherentes

Nylon	Buena resistencia mecánica y a la abrasión y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; adsorbentes del agua y otros líquidos	Recubrimientos de cables y alambres
Vinilos	Materiales para aplicaciones generales y económicas; originariamente rígidos, pero con plastificante se vuelve susceptible a la distorsión térmica	Recubrimientos de suelos, tuberías, recubrimientos aislantes de hilos eléctricos
Resinas Epoxy	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente barato	Recubrimientos protectores

3.1.3 Métodos o formas de aplicación para los recubrimientos

Existen diversos métodos de aplicación para la variedad de recubrimientos existentes, cabe señalar que para que un sistema de recubrimiento en cualquiera de sus diversas áreas de aplicación, presente un desempeño eficiente; este recubrimiento debe ser aplicado de una forma apropiada. Lo más importante para que un sistema de recubrimiento funcione es una cuidadosa y previa preparación o acondicionamiento de las superficies, antes y durante la aplicación del recubrimiento, ya que esto es esencial para obtener una mejor protección del sustrato, lo que se traduce en una reducción de costos de mantenimiento a futuro de los diferentes activos, o las diferentes superficies recubiertas. Actualmente, existen varios métodos de aplicación de recubrimientos, tales como: brocha, rodillo, equipo de aspersión con aire y equipo por aspersión sin aire. Cada uno de estos métodos tiene una razón de existir, sus ventajas y desventajas, así como sus limitaciones. Al final, quien deberá evaluar las alternativas existentes respecto a las necesidades específicas, las razones operativas y las ventajas económicas que el uso de cada método implica y la aplicación final es el usuario o las diferentes industrias o el investigador etc., teniendo en cuenta los diferentes factores. A continuación, se describen algunos métodos de aplicación, así como ventajas, y desventajas.

- **Brocha:** Es el método más lento y por tanto el más costoso. Dada la irregularidad que deja una aplicación con brocha, este método no es muy preferido, pero se considera práctico.
- **Rodillo:** Es un método adecuado para recubrir grandes áreas, de preferencia planas, en donde la aplicación por otros métodos más eficientes como la aspersión, no es factible. Sin embargo, su uso está limitado a superficies planas.
- **Aspersión con aire (convencional):** Es el método más utilizado por su versatilidad en la aplicación de un gran número de recubrimientos. Aunque no es tan eficiente como el método de aspersión sin aire, con una adecuada combinación de presiones y boquillas, pueden ser aplicados productos de alto peso específico y de diferentes viscosidades. Entre las principales consideraciones al



efectuar aplicaciones por este método, se encuentra la distancia entre la pistola y la superficie, la cual debe oscilar entre 15 y 20 cm. La pérdida de material por aspersión con aire es de 25 a 35 %.

- **Aspersión sin aire (Airless):** Este método utiliza una bomba de alta presión accionada hidráulicamente o por aire, para impulsar la pintura sin aire a través de un orificio a muy alta presión. Proporciona películas más gruesas que cualquiera de los métodos anteriores, logra una mayor área de cubrimiento y mejor aplicación en los rincones donde no es fácil llegar con otros métodos. Las ventajas de la aspersión sin aire sobre la aplicación con aire son las siguientes: aplicación más rápida, menos pérdida del material (5 a 15 %), eliminación de contaminación por humedad del aire, menor volumen de aire requerido, mayores espesores con menos manos y mejor productividad en general.
- **Otros métodos:** Existen también otros métodos tales como: la aplicación por inmersión, electrodeposición, electrostática, etc., que tienen grandes aplicaciones en la industria manufacturera, de línea blanca, mueblera y automotriz, pero que son poco prácticos para ser usados en el mantenimiento industrial y en el ramo de la construcción.

3.1.4. Desarrollo de recubrimientos anti bioincrustantes (RABI)

Para el caso de superficies sumergidas en el medio ambiente marino, el método para evitar la citada fijación de organismos se basa fundamentalmente en la aplicación de pinturas anti bioincrustantes como productos de terminación en sistemas protectores multicapa. Estas películas lixivian biocidas o tóxicos a una velocidad dada (“leaching rate” o “release rate”) en la capa de flujo laminar existente sobre la superficie pintada, controlando la fijación de especies animales y vegetales fundamentalmente en sus etapas de larvas y de esporas. Las pinturas anti bioincrustantes son un elemento clave para reducir costos en la industria naval. En la década de los setenta, el biocida más empleado en las pinturas *antifouling* fue el tributilestaño (TBT), desde su prohibición, se ha realizado una búsqueda intensa en el desarrollo de alternativas menos tóxicas [20]. Algunos trabajos donde se utilizaron NPs metálicas con propiedades *antifouling*, es el reportado por Sol y col., donde se mejora la permeabilidad y el rendimiento anti bioincrustante de las membranas híbridas de ultrafiltración de fluoruro de polivinilideno (PVDF), mediante la incorporación de NPs de Co-Fe, lo que conduce al aumento de la hidrofobicidad y polaridad de (PVDF), así como la mejora sustancialmente de las estructuras de los poros. Sugiriendo que la incorporación de NPs Co-Fe, propicia el aumento del tamaño de poro de las membranas, lo que se traduce en un aumento en la polaridad de la membrana y, por lo tanto, inhibe a las moléculas contaminantes, reduciendo así el ensuciamiento de la membrana [21].

Carla Calabrese y col., analizaron diversas investigaciones de compuestos antimicrobianos y anti bioincrustantes con un enfoque específico en NPs de Ag, Cu y Fe cargadas en soportes sólidos a base de sílice y titanio, determinando que las NPs y óxidos metálicos se destacan como agentes antimicrobianos eficientes debido a su alta relación superficie/volumen y su tamaño nanométrico que les permite desencadenar el daño de las células microbianas. Además, indicaron que la AA de las NPs metálicas está relacionada con su estabilización sobre un soporte dado, con el fin de evitar fenómenos de aglomeración que dan lugar a una disminución significativa de la eficacia biocida [22].

3.2 Resinas acrílicas

Los polímeros y copolímeros acrílicos son ampliamente utilizados para la formulación de recubrimientos protectores, debido a su buena adhesión y propiedades de formación de película y fotoestabilidad. Este tipo de recubrimientos a base de acrílicos tienen un gran interés industrial y relevancia debido a sus propiedades físicas y químicas: como su impermeabilidad, estabilidad química y ambiental. Cabe destacar que el atributo clave de las pinturas acrílicas es su resistencia a la hidrólisis y radiación ultravioleta durante periodos prolongados a la intemperie, es por eso, que las pinturas acrílicas son empleadas en estructuras expuestas o sumergidas en el medio ambiente marino.

Por lo que se han desarrollado diferentes formulaciones de recubrimientos poliméricos a base de resinas acrílicas comerciales, con NPs de óxidos metálicos, modificadas superficialmente con ácidos orgánicos. Estos recubrimientos podrían ser empleados para la protección de aceros inoxidable expuestos al medio ambiente marino. Se espera que en el futuro puedan proporcionar recubrimientos anti bioincrustantes, anticorrosivos y sean amigables con el medio ambiente [23].

3.3 NPs de óxidos metálicos

Las NPs de óxidos metálicos obtenidas de precursores de sales metálicas, son las más conocidas y estudiadas. Estas NPs debido a su tamaño nanométrico, composición química, pureza, cristalinidad y su gran relación área/volumen, presentan propiedades fisicoquímicas nuevas o mejoradas en comparación con partículas macroscópicas del mismo material. Además, se presentan en diversas morfologías, incluyendo esféricas, triangulares, cúbicas, hexagonales, etc. Se han investigado ampliamente diferentes NPs de óxidos metálicos y se ha informado que las NPs de dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO) y dióxido de estaño (SnO_2) exhiben propiedades únicas (magnéticas, ópticas, químicas y mecánicas), que son prometedoras aplicaciones en varias áreas científicas, como la electrónica, óptica, catálisis, sensores, en la medicina, biomedicina, agricultura, medio ambiente, etc. [24]

A grandes rasgos, las NPs se caracterizan por presentar una elevada área superficial por unidad de masa debido a su pequeño tamaño. El número de átomos en la superficie aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tamaño [25] (Figura 4). A medida que el volumen se divide en unidades más pequeñas, la superficie total aumenta. Como resultado se obtiene una alta energía superficial, que provoca que las NPs sean muy reactivas [24].

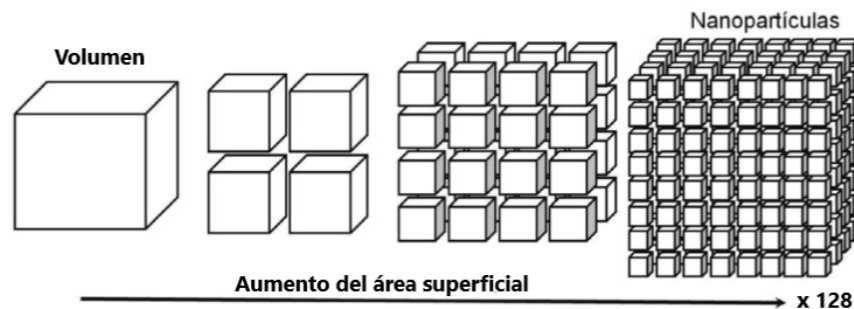


Figura 4. Relación tamaño-área superficial de las NPs. Modificada de Róz et al. (2015) [26]

3.4 NPs de TiO_2 y ZrO_2

Los nanomateriales de TiO_2 han ganado la atención de los investigadores debido a su bajo costo de producción, alta estabilidad térmica y química, su no toxicidad y buen rendimiento fotocatalítico. Muchos investigadores han estudiado el desempeño de las NPs de TiO_2 en el tratamiento anti bioincrustante y la hidrofobicidad de las membranas poliméricas. Cuando los recubrimientos de nanocompuestos formulados con NPs TiO_2 se exponen a la luz solar, muestran propiedades oxidantes y reductoras. Sin embargo, las NPs de TiO_2 tienen algunos inconvenientes para su aplicación como nano rellenos anti bioincrustantes en los recubrimientos poliméricos. Desde la perspectiva de la aplicación antimicrobiana, las NPs TiO_2 solo pueden absorber luz ultravioleta ($\lambda < 400 \text{ nm}$, 5 % de la luz solar); porque la banda prohibida de la anatasa y el rutilo de TiO_2 es de 3.2 y 3.0 eV, respectivamente. Por lo tanto, cambiar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 hacia la luz visible (que es aproximadamente el 45 % de la luz solar) es un enfoque para incrementar la eficiencia fotocatalítica de las NPs TiO_2 con el fin de mejorar el rendimiento anti bioincrustante del polímero [27]. En la Figura 5 se presentan las estructuras cristalinas de las NPs de TiO_2 .

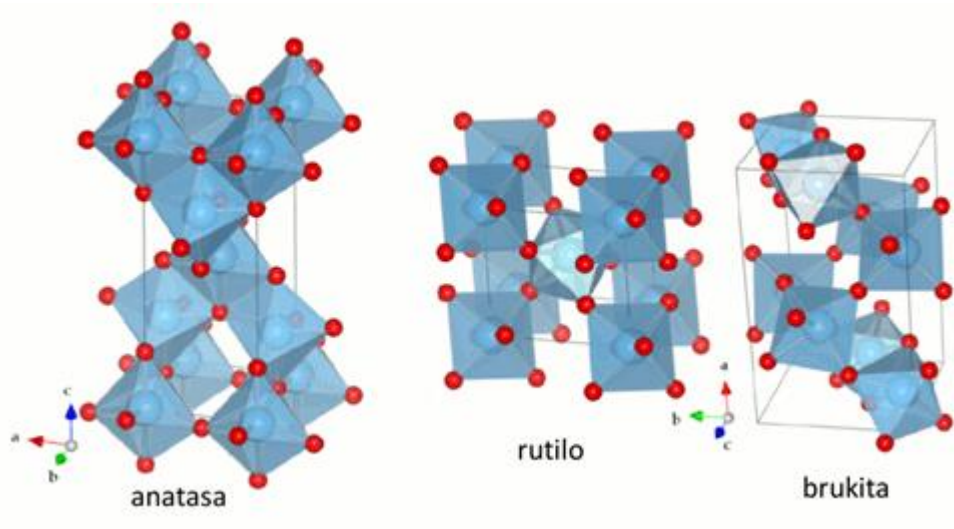


Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO_2 . (Prieto, 2009) [28].

Las NPs ZrO_2 hidrofóbicas con buena estabilidad química, y mecánica han sido ampliamente utilizadas en matrices poliméricas como anti bioincrustantes. Particularmente las NPs ZrO_2 presentan buenas propiedades catalíticas, conductoras, refractarias, mecánicas y de alta resistencia a la corrosión [29]. Las NPs ZrO_2 presentan propiedades mejoradas en cuanto: a baja conductividad térmica, transparencia en el rango visible, alto índice de refracción, resistencia al rayado, resistencia mecánica, propiedades mejoradas de lubricación, aumento de la resistencia al ataque químico, aumento de la resistencia a la oxidación y al envejecimiento. Entre las aplicaciones más importantes del ZrO_2 están la fabricación de pigmentos cerámicos, esmaltes de porcelana, materiales aislantes, almacenamiento óptico, gafas de televisión, estéreo, generadores magnéticos, transmisores dieléctricos, etc., [30]. En la Figura 6 se muestran las diferentes estructuras cristalinas de las NPs de ZrO_2

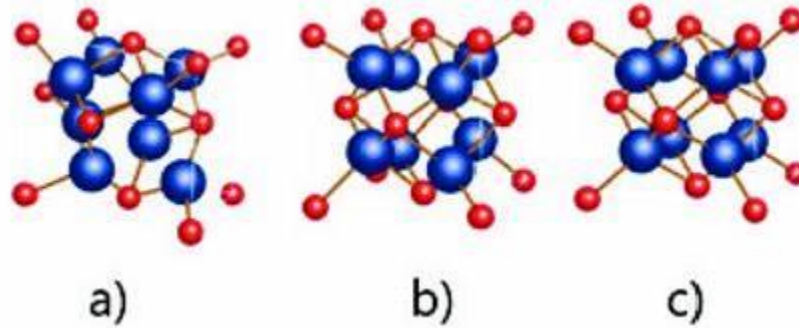


Figura 6. Representación esquemática de las estructuras cristalinas del ZrO_2 a) cúbica b) tetragonal c) monoclinica. Modificada de (Andrade, 2019) [31].

3.5 Métodos generales de síntesis de NPs de TiO_2 y ZrO_2

En estudios recientes se ha analizado la variedad de métodos que se han utilizado para la síntesis de NPs de TiO_2 , en donde destacan: la irradiación ultrasónica, los procesos sol-gel, síntesis verde y precipitación los cuales son procedimientos muy versátiles, debido a que permiten trabajar a bajas temperaturas, obteniendo un material con alta pureza, alta homogeneidad, así como con tamaños nanométricos de partícula [32]. La mayoría de estos métodos se basan en la hidrólisis de un alcóxido o precursores de haluro, sin embargo, la hidrólisis rápida de un alcóxido sigue siendo uno de los principales problemas al obtener partículas aglomeradas. A su vez se han propuesto diversos métodos para la obtención de NPs de ZrO_2 . Esto debido a que la obtención de NPs constituye uno de los mayores retos para los investigadores debido a la dificultad que tiene la síntesis de éstas con sus propiedades, forma y tamaño [33]. En el caso del ZrO_2 , ya se han realizado múltiples trabajos alrededor del mundo sobre la síntesis de NPs a través de distintos métodos. Entre los métodos más empleados en estos trabajos están el de precipitación controlada, síntesis verde, deposición química en fase vapor y el método de sol-gel.

3.5.1 Método de precipitación controlada de NPs TiO_2 y ZrO_2

El método de precipitación controlada consiste en obtener una solución homogénea, de una sal soluble del catión de interés en un medio acuoso, la precipitación de forma controlada se produce por la adición del agente precipitante, manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición de los diferentes componentes, se registran los cambios de pH, conductividad térmica, y las modificaciones físicas que el sistema experimenta. Misbahul Batool y col., realizaron la síntesis de NPs de TiO_2 empleando como sal precursora el isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), en donde obtuvieron NPs de TiO_2 con fase cristalina anatasa (analizado por DRX) con un tamaño de NPs de 16.6 nm [34]. Por otra parte, Waheed Ahmed y col., realizaron la síntesis de NPs ZrO_2 dopadas con Mn empleando el método de precipitación controlada ya que este método proporciona un gran control sobre la distribución de la cristalinidad, la forma y el tamaño de las NPs. Emplearon $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ como precursor, además de controlar el pH entre 9-10 utilizando NH_4 . Mediante SEM obtuvieron resultados sobre una morfología cuasi esférica y un tamaño de NPs de 30 nm, determinado por DRX y una fase cristalina tetragonal para las NPs de ZrO_2 [35].

3.5.2 Método de síntesis verde de NPs TiO_2 y ZrO_2

El método de síntesis de NPs ZrO_2 que se propone debe ser amigable con el medio ambiente, recientemente se reportó que los extractos de varias plantas son una excelente alternativa para sintetizar NPs ZrO_2 , debido a que los grupos químicos presentes en los extractos estabilizan las NPs y no requieren de agentes químicos adicionales [36]. Chau y col., reportaron la síntesis de NPs ZrO_2 empleando un

extracto acuoso de las hojas de la planta *Laurus nobilis* (hoja de laurel), obtuvieron NPs con un diámetro hidrodinámico medio de 167 nm y un potencial zeta de -32.8 mV. El estudio de la AA demostró que las NPs son activas contra patógenos y hongos, la AA se mejora por la presencia de los extractos de plantas que tienen varios metabolitos y fitoquímicos [37]. Por su parte S. Sagadevan y col., realizaron una revisión sobre la síntesis verde de NPs TiO_2 donde se reportaron diferentes extractos de plantas que se pueden utilizar para la síntesis de NPs TiO_2 . Los difractogramas mostraron la formación de la fase cristalina anatasa de las NPs TiO_2 , con una morfología esférica y un tamaño de partícula promedio de 200 a 2000 nm, determinado por SEM [38]. Es importante escribir que las NPs TiO_2 se han utilizado ampliamente para una variedad de microbios infecciosos que comprenden varias cepas bacterianas, endosporas, hongos, algas, protozoos, virus, etc.

3.5.3 Método térmico para NPs TiO_2 y ZrO_2

Estos métodos emplean reacciones químicas en medio acuoso (método hidrotérmico) o medio orgánico (método térmico) como metanol, 1,4-butanol y tolueno a presiones generadas por el vapor del disolvente, cuando es calentado en un recipiente hermético a temperaturas menores de 250 °C. Por lo regular es necesario un tratamiento de calcinación para lograr la cristalización del material. Estos métodos pueden ser útiles para controlar el tamaño de partícula, la morfología de las partículas, las fases cristalinas y la química de la superficie del material, mediante la manipulación de la composición de la solución de síntesis, la temperatura de reacción, la presión, las propiedades del solvente, los aditivos, y el tiempo de envejecimiento. En contraste, el área específica suele ser altamente dependiente de la temperatura de calcinación y la distribución del diámetro de poro suele ser muy heterogénea, llegando a abarcar desde microporos hasta mesoporos en una sola muestra [39]. Entre los trabajos reportados que utilizan este método para la síntesis de NPs metálicas se encuentran los de Feihong Wang y col., desarrollaron compuestos mesoporosos con NPs de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ mediante el método solvotérmico para la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos. Prepararon un polvo nanométrico de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ con una estructura mesoporosa utilizando NPs ZrO_2 como portador, el tamaño de partícula obtenida fue de ~100 nm, y en base a los resultados obtenidos demostraron que el compuesto de TiO_2 con 10 % (p/p) de ZrO_2 presentó una excelente capacidad de degradación fotocatalítica [40]

3.5.4 Método sol-gel para NPs TiO_2 y ZrO_2

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda el cual es empleado para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico), partiendo de una solución química que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos, y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que después de una polimerización lenta forma un gel. Los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente en presencia de ésta), por lo que la hidrólisis, para la formación del gel, se lleva a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles [41]. Este método fue empleado por Saravanan y col., donde obtuvieron NPs de TiO_2 para el estudio de sus propiedades morfológicas y ópticas y obtuvieron NPs de TiO_2 con diámetro promedio de 131 nm [42]. Por su parte Cuelgue Qin y col., realizaron la síntesis de NPs de ZrO_2 mediante el método sol-gel mediado por micelas inversas (RM) por sus siglas en inglés, esto con el fin de mejorar el tamaño y la forma de las NPs. Entre los resultados obtenidos se destaca una morfología esférica (determinada mediante TEM), y con un tamaño promedio de NPs de 10-30 nm. Se confirmó que las películas de RM estabilizadas con surfactante, podrían regular el tamaño y la forma restringiendo el proceso de nucleación, crecimiento y aglomeración de las NPs [43].

3.6 Aplicaciones antimicrobianas de NPs inorgánicas

A continuación, se describen algunos trabajos donde se utilizan NPs inorgánicas con propiedades *antifouling*. Shinfeng Wen y col., sintetizaron NPs de sílice (SiO_2) anfífilas que contienen flúor. En este trabajo, las NPs de silicio se funcionalizaron con el copolímero de bloque anfílico (PTFEMA-co-PSBMA) obtenido mediante la polimerización por radicales de transferencia de átomos iniciada en la superficie (SI-ATRP). Las NPs de SiO_2 funcionalizadas fueron mezcladas físicamente con una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) para preparar un tipo de recubrimiento anti bioincrustante novedoso, obteniendo NPs con un tamaño promedio de 10-14 nm. En el análisis del rendimiento anti bioincrustante, fue evaluado mediante el efecto de adhesión de la diatomea marina (microalga) *Navicula leavissima*, sobre los compuestos formulados en donde se determinó que el compuesto con 3 % en peso de NPs de SiO_2 exhibe las mejores propiedades anti bioincrustantes [44].

En este contexto, se han publicado diversos trabajos relacionados con el uso de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 con propiedades *antifouling*, por ejemplo: Xinyu Wang y col., analizaron las propiedades fotocatalíticas y anti bioincrustantes de membranas fotocatalíticas a base de TiO_2 . En este artículo de revisión se determinó que las NPs de TiO_2 lograron eliminar por fotocatalisis diferentes contaminantes orgánicos como: antibióticos, colorantes, pesticidas e hidrocarburos aromáticos policíclicos. También se descubrió que la capacidad anti bioincrustante de las membranas fotocatalíticas se logra principalmente mediante el aumento de su hidrofobicidad, lo que conduce al debilitamiento de la fuerza de unión entre la superficie de la membrana y los agentes microbianos [45].

En otra contribución, Kamalodin Monsef y col., propusieron un método novedoso para intensificar la presencia de NPs en la capa superior de las membranas de nanocompuestos combinados. Para ello, las funcionalidades ácido carboxílico (CZrO_2) y sulfato (SZrO_2) fueron formadas en la superficie de NPs de ZrO_2 . Para sintetizar las membranas de nanocompuestos, primero se dispersaron las NPs funcionalizadas mediante ondas de ultrasonido en un solvente durante 20 min a 70 °C. El tamaño de partícula promedio para las NPs de CZrO_2 fue de 25-40 nm y para las NPs de SZrO_2 fue de 40-80 nm. Las membranas de PSf (Poliestireno/funcionalizado) con NPs de CZrO_2 tuvieron un ángulo de contacto de 51.1°, mientras que las membranas sin modificar un ángulo de 72°, lo que se traduce en una reducción del 29 %. La presencia de grupos funcionales carboxilos permite una mayor hidrofiliidad en la superficie de la membrana lo que reduce el ensuciamiento irreversible de la membrana. Como resultado de la disposición adecuada de las NPs en la matriz de la membrana se fortalecieron las propiedades anti bioincrustantes de estas mismas [46].

Por otra parte, Junqiang Wang y col., logró preparar un nano recubrimiento superhidrofílico y antibacteriano de NPs de TiO_2 -CuO sobre una lámina de titanio. El revestimiento de TiO_2 -CuO sobre un sustrato de Ti se preparó mediante pulverización catódica con magnetón reactivo de CC. La presión en la cámara de pulverización fue bombeada por debajo de 2.0×10^{-5} Pa, primero se pulverizaron los revestimientos de TiO_2 para mejorar la unión con el sustrato de Ti, luego se aplicaron los revestimientos de Cu o sus óxidos (CuO y Cu_2O) bajo una atmósfera de Ar y O_2 . El ángulo de contacto de las NPs TiO_2 -CuO fue de 49.4°. Después de irradiarse con luz UV, el ángulo de contacto fue de 12.569°, lo que se traduce en una reducción del 75 % y un ángulo de contacto más bajo trae como consecuencia una mejor hidrofiliidad en los recubrimientos de TiO_2 -CuO, y una eficiencia antibacteriana del 99.985 % a las 2 h de contacto contra la bacteria *Staphylococcus aureus* [47].

3.7 Modificación de NPs

La modificación superficial de las NPs se define como: “La integración de un grupo funcional químico o molécula en la superficie de los nanocompuestos”. La modificación da como resultado una alteración en la superficie lo que promueve la auto organización y la compatibilidad entre las NPs y los diferentes materiales a los que se pudieran incorporar estas mismas. Las NPs se han modificado con compuestos: medicinales, polímeros, grupos funcionales orgánicos e inorgánicos. Además, se ha demostrado que la modificación protege a las NPs contra la aglomeración mejorando su estabilidad y dispersión [48]. Dentro de los principales grupos funcionales que se han utilizado, para modificar las NPs se destacan: tioles, disulfuros, aminas, nitrilos, ácidos carboxílicos, fosfinas, etc. La modificación de las NPs tiene como objetivo principal cubrir la superficie con una molécula que tenga la funcionalidad química necesaria para el uso previsto, esto dependerá de las diferentes áreas de aplicación que pudieran tener las NPs como en: recubrimientos *antifouling*, aplicaciones biomédicas, membranas para tratamientos de aguas residuales, en alimentos, prótesis dentales, etc. Dado que las propiedades superficiales de las NPs se alteran drásticamente en todos los casos cuando se modifican, y dado que esta propiedad superficial se puede utilizar para regular su tamaño y su autoorganización durante su desarrollo, se ha demostrado que la química superficial de las NPs es un componente crucial en su síntesis [49].

3.7.1 Dispersión y distribución de NPs

La dispersión de las NPs es uno de los factores más importantes, para propiciar una buena transmisión de propiedades de las NPs en el recubrimiento polimérico. Al presentarse aglomerados embebidos en los recubrimientos, podrían generar cambios en: la mojabilidad de los recubrimientos, la rugosidad, adherencia, la mala o nula liberación de la acción biocida de las NPs, por lo que las propiedades del recubrimiento disminuirían en donde se encuentra dicho aglomerado [23].

Precisamente por eso es determinante lograr un máximo de dispersión de las NPs. La dispersión efectiva de NPs en resinas viscosas es fundamental para la síntesis de recubrimientos poliméricos nanoestructurados con propiedades mejoradas. Los métodos de incorporación de NPs que frecuentemente se utilizan en la preparación de recubrimientos nanoestructurados son la polimerización *in situ* y los métodos de mezclado en solución. Este último es el más común, ya que el empleo de solventes para la dispersión de las partículas previamente a su mezclado con la resina o polímero proporciona buenos resultados de dispersión [50], aunque difícilmente se cumple con resinas altamente viscosas, además de generar residuos contaminantes. Por lo que el desarrollo de nuevas metodologías efectivas de dispersión sigue siendo un campo en continua evolución.

3.7.2 Tipos de modificación de NPs

La síntesis y la modificación de la superficie de las NPs se ha investigado ampliamente en la última década. Las NPs metálicas, de óxidos metálicos y óxidos no metálicos de 1 a 100 nm tienen propiedades únicas que dependen del tamaño y su área superficial, y que son útiles en diversas aplicaciones: biomédicas, tratamientos de aguas residuales, recubrimientos antibacterianos etc.

La modificación de NPs se realiza mediante la incorporación de átomos o moléculas sobre su superficie, mismas que pueden estar enlazadas químicamente o adsorbidas mediante fuerzas electroestáticas. Las estrategias más comunes de modificación incluyen: (I) la encapsulación directa de las NPs hidrofóbicas por polímeros hidrofílicos, (II) intercambio de ligantes del tensioactivo original con ligantes hidrofílicos [51], como tioles, y (III) la formación de una bicapa entre moléculas o polímeros anfifílicos y la capa del tensioactivo en la superficie de las NPs [52].

Se han aplicado diferentes métodos para la modificación superficial incluidos: el injerto de monómeros con radiación, la modificación química con compuestos orgánicos e inorgánicos, tecnología de plasma, ultrasonido, entre otros.

3.7.3 Modificación superficial para NPs TiO_2 y ZrO_2

Adnan Ahmad y col., modificaron las NPs de TiO_2 con un agente de acoplamiento del tipo silano el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS). Una vez modificadas las NPs de TiO_2 fueron incorporadas a una membrana polimérica de poliuretano/acetato de celulosa (PU/AC). La modificación de las NPs TiO_2 evitó su aglomeración en la membrana, impartió propiedades anti bioincrustantes y mejoró la distribución de las NPs en superficie la membrana. El creciente interés en el tratamiento y reciclaje del agua residual de las diferentes industrias que operan en todo el mundo, exige la implementación de estas tecnologías que usen nuevas membranas más eficientes y con capacidad para retener compuestos de diferente naturaleza y tamaños [53].

Por su parte Sultán Aati y col., modificaron superficialmente las NPs de ZrO_2 utilizando un agente silano 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (γ -MPS). Las NPs de ZrO_2 modificadas se incorporaron a una resina dental (PMMA) para su posterior impresión 3D en diversas concentraciones de NPs desde 0 hasta 5 % (p/p). En este artículo de investigación se planteó que la presencia de NPs de ZrO_2 mejorará las propiedades antimicrobianas de la resina impresa en 3D sin afectar negativamente su biocompatibilidad de estos nanocompuestos como implantes dentales. Dentro de los diversos resultados se destaca que la incorporación de las NPs de ZrO_2 no interfiere con la biocompatibilidad de la resina impresa en 3D, además de que se aumentó el rendimiento del material para resistir la formación y adhesión de biopelículas patogénicas [54].

3.8 Tratamiento de ultrasonido

La sonoquímica es el área de investigación en la que las moléculas experimentan una reacción química debido a la aplicación de una potente radiación ultrasónica (20 kHz–10 MHz). El sonido se define como una onda mecánica longitudinal que se propaga a través del aire, el agua y en otros medios, generando variaciones de presión que provocan la vibración de las partículas del medio. Las partículas se desplazan en progresión y regresión, como un movimiento armónico simple en torno a su posición de equilibrio y este movimiento se transmite de partícula en partícula, lo que resulta en la propagación de la onda. Sólo las ondas de sonido de frecuencias entre aproximadamente 20 Hz y 20 kHz pueden ser interpretadas como sonido por el cerebro humano. La frecuencia mínima no se ha fijado con precisión ya que depende del mecanismo de audición del oído humano. Los ultrasonidos se encuentran por encima de dicha región audible del espectro del sonido. El espectro ultrasónico, puede ser a su vez dividido en dos zonas (Figura 7): la de los ultrasonidos de baja frecuencia o de alta intensidad comprendida entre los 20 kHz y 1 MHz, y la de alta frecuencia o baja intensidad, por encima de 1 MHz [55].

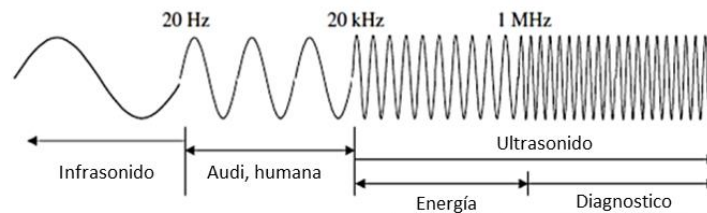


Figura 7. Espectro del sonido (Feng, 2011) [56].

Dependiendo de la frecuencia y la intensidad, las aplicaciones de los ultrasonidos son muy variadas. Así, los ultrasonidos de alta frecuencia (a partir de 100 kHz o 1 MHz, dependiendo de la fuente) suelen aplicarse, en el análisis y control de calidad no destructivo de materiales y el tratamiento y diagnóstico en medicina. En el caso de los ultrasonidos de baja frecuencia, de 20 a 100 kHz, son capaces de inducir cambios en el material o el proceso al que se aplican. Al tener diversos efectos, los ultrasonidos de baja frecuencia son empleados en la industria alimentaria en variedad de procesos como en limpieza, inactivación de microorganismos, desgasificación, atomización, homogenización y emulsionado, secado y deshidratación, extracción y en la mejora de múltiples reacciones químicas [57].

Los ultrasonidos, al tratarse de ondas sonoras, se caracterizan por varios parámetros, entre los que destacan principalmente la frecuencia, la velocidad acústica, la longitud de onda, la amplitud, la intensidad y la potencia acústicas.

- La frecuencia (f , kHz), se define como el número de ciclos o vibraciones que una onda completa por unidad de tiempo. El inverso de la frecuencia, denominado periodo, es el tiempo necesario para que una onda complete un ciclo.

- La velocidad acústica (c , m/s) es la velocidad de propagación de una onda. Es característica del medio de propagación y, en general, puede considerarse constante para un medio determinado, aunque puede verse afectada por la temperatura y la presión.

- La longitud de onda (λ , m), se define como la distancia entre dos planos en que las partículas se encuentran en el mismo estado de vibración. Se puede determinar a partir de la velocidad acústica y la frecuencia.

- La amplitud de onda es el máximo desplazamiento de la partícula desde la posición de equilibrio. Relacionado con este parámetro, se define la amplitud de presión, que es la diferencia máxima entre la presión originada por la onda y la presión normal.

- La potencia acústica (P , W) es la energía total irradiada por la fuente de ultrasonidos por unidad de tiempo.

- La intensidad acústica (I , W/m²), está definida como la energía transmitida por unidad de tiempo a través de una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la onda, o potencia por unidad de área. Cuando los ultrasonidos se aplican en un medio líquido, en lugar de la potencia o la intensidad acústica algunos autores utilizan la densidad acústica, que es un parámetro que tiene en cuenta la intensidad aplicada sobre una cantidad determinada de producto o líquido. Se expresa en W/kg o en W/L [58].

A medida que una onda ultrasónica se va desplazando por un medio de propagación, se van formando regiones de baja y alta presión. Si el medio es un fluido inelástico e incompresible, como la mayoría de los líquidos, estas variaciones de presión pueden dar lugar a la formación de microburbujas de gas [55]. Cuando la presión es baja, las moléculas de gas disueltas en el líquido difunden formando la burbuja. En el siguiente ciclo, la alta presión externa comprime violentamente la burbuja (Figura 8). Este proceso de crecimiento y su posterior compresión continúa hasta que la burbuja alcanza un tamaño que la hace inestable y la presión externa hace que colapse [59]. A todo este proceso de formación, crecimiento e implosión de burbujas en un medio líquido como consecuencia de la propagación de ondas es lo que se

denomina cavitación acústica y de forma general consta de tres etapas: la nucleación, el crecimiento y (en condiciones propicias) la implosión de las burbujas [60].

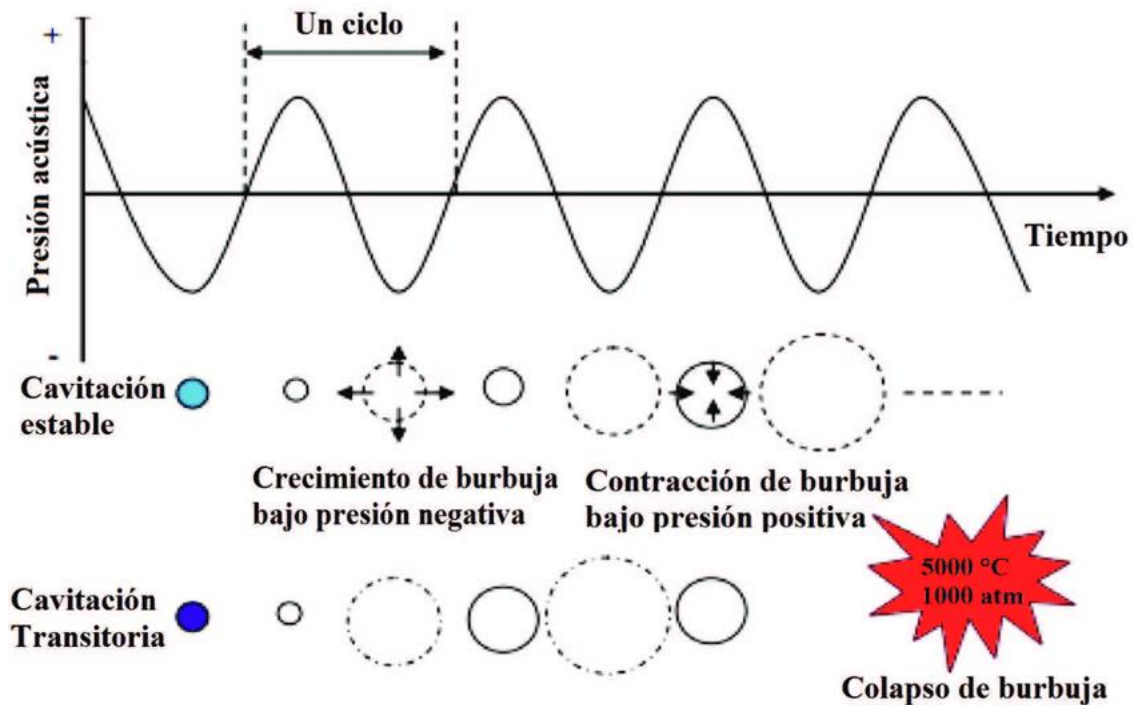


Figura 8. Creación, crecimiento y colapso de una burbuja de cavitación (Vinatoru et al. 2017) [61]

Es por ello, que el uso de ultrasonido puede ser una alternativa para ser empleado como fuente de energía para generar la modificación superficial de NPs de óxidos metálicos, además dentro de sus diversas aplicaciones se considera como un método no contaminante para el medio ambiente, por lo que se apega con los objetivos de esta investigación.

3.9 AA de las NPs

Las NPs han sido ampliamente estudiadas en las ciencias de la salud como: agentes de diagnóstico y terapéuticos [62]. Pero es aún más notable, la investigación de la AA de las NPs, esto debido a la reparación de enfermedades infecciosas como consecuencia a la alta resistencia que presentan estos microorganismos patógenos hacia los diferentes fármacos empleados. Por otro lado, además de la alta AA; la alta estabilidad de las NPs es otra ventaja sobre los compuestos orgánicos que normalmente se usan como fármacos antimicrobianos [63]. La eficacia antimicrobiana de las NPs depende principalmente de la naturaleza química, la química superficial y la carga de las NPs. Aunque el mecanismo de acción de las NPs no se ha dilucidado por completo, la AA ha sido asociada con la interacción entre las NPs y la membrana

microbiana junto con el estrés oxidativo propio de las diferentes NPs [64]. En la Figura 9 se presenta de manera general el mecanismo de acción antibacteriano que poseen algunas NPs como: NPs de Cu y ZnO.

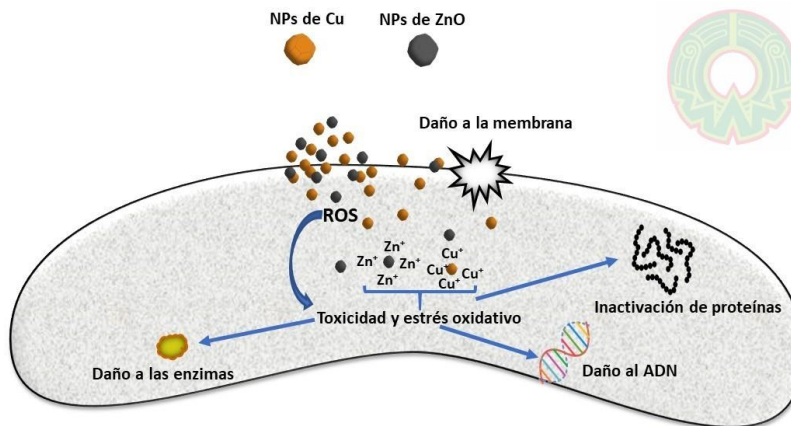


Figura 9. Representación gráfica del mecanismo de acción antibacteriano de algunas NPs (Cu y ZnO). (Hermida, 2020) [65]

3.9.1 AA de NPs TiO₂ y ZrO₂

Hoy en día la AA de las NPs representa uno de los factores más importantes a tener en cuenta para diversas industrias como lo son: la industria marina, industria de prótesis biomédicas, prótesis dentales, tratamientos de aguas residuales, etc. Por su parte Maryam Molaei y col., realizaron un recubrimiento con NPs de ZrO₂ utilizando diferentes concentraciones (1, 3 y 5 g/L) para ser empleadas como electrólito en el proceso de oxidación por plasma (PEO, por sus siglas en inglés) y posteriormente aplicadas sobre la superficie del sustrato de Ti. Esto debido al creciente interés de reducir la AA en implantes biomédicos hechos de Ti. Para determinar el efecto antimicrobiano de las NPs de ZrO₂ fueron evaluados los recubrimientos contra la bacteria *S. aureus* Gram (+). La incorporación de NPs de ZrO₂ en los recubrimientos tuvo un efecto positivo en sus propiedades antibacterianas. El aumento en la concentración de NPs de ZrO₂, (concentraciones de 1 a 5 g/L) condujo a un aumento en la tasa antibacteriana de los recubrimientos de 81.55 a 94.37 % contra la bacteria *S. aureus* en 24 h [66].

En otro trabajo desarrollado por Leire Goñi y col., desarrollaron películas compuestas de ácido poliláctico (PLA) y acetato de celulosa (AC) en donde incorporaron NPs de TiO₂ en diferentes porcentajes en peso desde 1 hasta 5 % (p/p). La AA de las películas compuestas fue estudiada contra las bacterias *S. aureus* Gram (+) y *E. Coli* Gram (-) obteniendo una efectividad antimicrobiana por parte de los materiales sintetizados de hasta un 83 % por parte del nanocompuesto con un contenido de 5 % (p/p) de NPs de TiO₂. Estos nanocompuestos son atractivos para su uso en el envasado de alimentos, ya que aseguran la vida útil del polímero a temperaturas inferiores a 40 °C [67].

3.9.2 Aumento de la mojabilidad con NPs TiO₂ y ZrO₂

Además de mejorar o incrementar la AA, las NPs influyen en otras propiedades, por ejemplo: el incremento o disminución de la mojabilidad hacia el agua de los diferentes sustratos recubiertos, así como el aumento o la disminución de la rugosidad (Ra) de los diferentes sustratos recubiertos son muy importantes para eliminar o disminuir la adhesión de microorganismos como se muestra en la Figura 10. La mojabilidad, la energía superficial y el módulo elástico de una superficie son parámetros esenciales

para determinar las propiedades antiadherentes de los recubrimientos; por lo que comprender estos mecanismos antiadherentes beneficiará la formulación de recubrimientos anti bioincrustantes [68]. La mojabilidad es la capacidad de un líquido para entrar en contacto con una superficie sólida.

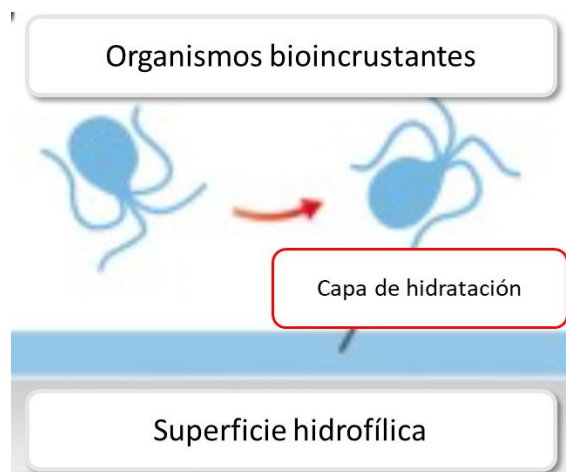


Figura 10. Mecanismo antiincrustante de una superficie hidrofílica.
(Jin,2022) [15].

Por su parte Yasaman Davarikia y col., realizaron la preparación de una membrana polimérica para el tratamiento de sistemas de aguas residuales agua/aceite. Las membranas se prepararon con alcohol polivinílico (PVA) y NPs de TiO_2 , dichas NPs fueron ancladas a la superficie de las membranas con ayuda de dopamina. Las NPs inmovilizadas aumentaron el rendimiento de la membrana, en cuanto a la eliminación de los contaminantes. El contenido de NPs de TiO_2 (1 % en p/p) y la buena dispersión de las NPs aumentó la hidrofobicidad de las membranas por lo que se mejoró el rechazo del contaminante (aceite) aumentando el rendimiento de las membranas en un 87 % [69]

En otro trabajo por parte de Xiujuan Chen y col., utilizaron NPs de ZrO_2 para aumentar la hidrofiliidad de membranas de nanofiltración de polietersulfona (PES), buscando eliminar contaminantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, provenientes principalmente de las refinerías de petróleo y la combustión de combustibles fosiles. Las NPs de ZrO_2 fueron dispersas con la ayuda del ácido poliacrílico sobre la superficie de las membranas, dentro de los resultados obtenidos se destaca que el nanocompuesto PES-PAA- ZrO_2 obtuvo una mayor hidrofiliidad, logrando que los ángulos de contacto disminuyeran de 13.1° a 8° . En resumen desarrollaron con éxito membranas de nanofiltración superhidrofílicas. La eficiencia del tratamiento de aguas residuales que contienen hidrocarburos aromáticos se incrementó en más de 4 veces [70].

3.9.3 Aplicaciones de NPs de TiO_2 y ZrO_2 en recubrimientos anti bioincrustantes

Para reducir el impacto negativo del *biofouling* o la bioincrustación en la industria marina, se han desarrollado diferentes recubrimientos anti bioincrustantes. Los recubrimientos anti bioincrustantes tradicionales consisten en compuestos químicamente activos como: plata, cobre y tributilestaño (TBT). Estos recubrimientos exhiben una alta toxicidad tanto para los organismos incrustantes, como para la vida marina (no objetivo), lo que conduce a la contaminación del medio ambiente marino. Debido a estos impactos ambientales negativos este tipo de recubrimientos se han prohibido gradualmente en todo el

mundo. El nuevo desafío es el desarrollo de recubrimientos anti bioincrustantes de próxima generación, que cumplan con una alta efectividad y sean amigables con el medio ambiente.

Por su parte, Mohamed S. Selim y col., obtuvieron un recubrimiento anti bioincrustante fotocatalítico que consistía en un nanocompuesto híbrido de polidimetilsiloxano y NPs de TiO_2 (PDMS/ TiO_2). Analizaron el efecto que tiene la luz solar sobre las NPs de TiO_2 , sugiriendo que el mecanismo de acción de la luz solar sobre las NPs es el siguiente: cuando la luz solar ilumina a las NPs de TiO_2 , se excitan los electrones, lo que provoca que los electrones fotogenerados se transfieran a la banda de valencia de conducción. Los electrones en la banda de conducción pueden reducirse a radicales de hidroxilo. Estos grupos hidroxilo presentan propiedades oxidantes, lo que puede generar el ataque a los enlaces insaturados de las sustancias orgánicas, para generar nuevos radicales libres. Esto produce que las bacterias o las especies bioincrustantes mueran. Además, el material modificado exhibió una alta hidrofobicidad, lo que producirá una fina película de agua en la superficie para bloquear la adhesión de organismos incrustantes [71].

Por otro lado, S. Anandhi y col., desarrollaron un recubrimiento polimérico de Poliindol con NPs de ZrO_2 (PIn/ ZrO_2). Debido a su estructura única, buena estabilidad mecánica y biocompatibilidad los nanocompuestos poliméricos basados en NPs de óxidos metálicos han tenido un interés muy importante en la ciencia de los materiales. El Indol es un compuesto heterocíclico que ha sido utilizado en farmacología y en agricultura; exhibe además propiedades antimicrobianas, antifúngicas y antioxidantes. El poliindol es una opción adecuada en diversas áreas como: electrónica, electrocatálisis, baterías y recubrimientos anticorrosión. Dentro de los resultados obtenidos se destaca que el nanocompuesto (PIn/ ZrO_2) posee una buena AA (frente a 7 microorganismos: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Candida albicans*, *Penicillium chrysogenum* y *E. coli*) por lo que se plantea que el nanomaterial obtenido puede usarse en el campo medicinal en un futuro próximo. Principalmente como recubrimiento en prótesis biomédicas [72].

Existen varias NPs reportadas, dentro de las cuales las NPs de TiO_2 y ZrO_2 presentan características especiales que se destacan de otras NPs existentes. Entre las propiedades de las NPs de ZrO_2 se destaca: la naturaleza respetuosa con el medio ambiente, gran tenacidad a la fractura y resistencia mecánica, bajo coeficiente de fricción, alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, conductividad iónica, alta biocompatibilidad, buena estabilidad química y térmica y alto punto de fusión. Las propiedades atractivas de las NPs de TiO_2 son: su bajo costo de producción, alta estabilidad térmica y química, su no toxicidad, buen rendimiento fotocatalítico y alta hidrofobicidad.

Razón por la cual, en este proyecto de investigación se propuso el uso de NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas con ácido esteárico y ácido láctico, para su posterior incorporación a resinas acrílicas comerciales, y obtener recubrimientos poliméricos *antifouling* para la protección de aceros utilizados en ambientes marinos, a continuación, se describen características importantes de los materiales (orgánicos) que se usarán dentro del proyecto. El ácido láctico posee diversas características como: biodegradabilidad, biocompatibilidad, bioadsorbilidad y características no tóxicas [73]. A su vez el ácido esteárico es utilizado en la fabricación de jabones, cosméticos, detergentes y productos químicos intermedios. Por la cadena larga de carbonos que posee es en parte hidrofóbico, también es utilizado para mejorar la dispersión de las NPs [74]. Las resinas acrílicas son de la familia de polímeros (poliacrilatos) en solución más ampliamente usados como recubrimientos en diversas áreas industriales, esto debido principalmente a que dichas resinas exhiben una alta velocidad de secado y propiedades versátiles entre las que destacan; excelente resistencia a la hidrólisis, sufren prácticamente nula degradación, prolongando así su tiempo de



vida útil, y excelente foto-estabilidad. Las resinas acrílicas pueden ser termoplásticas o termoestables y se utilizan en polvo, base solvente, base agua o curables por radiación. Ambas consisten generalmente de diversos monómeros acrílicos y metacrílicos, incluyendo ocasionalmente monómeros vinílicos (estireno y/o vinil acetato) en sus formulaciones [75]. Algunas de las cualidades necesarias que debe tener una resina acrílica en dispersión como aglutinante de una pintura son: la adhesión, la capacidad de formación de película, la resistencia a la degradación, la flexibilidad y la transparencia.

4. JUSTIFICACIÓN

Hoy en día la bioincrustación tiene efectos perjudiciales en la economía de las diferentes industrias marinas; esto debido a que, en los buques de transporte, barcos, entre otros, provoca un incremento en el consumo de combustible debido a la fricción que se genera entre la bioincrustación y el agua. Por esta razón es importante desarrollar materiales y tecnologías anti bioincrustantes, con el fin de eliminar o disminuir la formación de bioincrustaciones marinas en este tipo de materiales, estructuras, equipos, etc. Por lo que esta acción podría conducir a mejorar la economía de las empresas y a disminuir el impacto ambiental, esto con el fin de mantener nuestro planeta limpio. En el presente proyecto de investigación se propone estudiar recubrimientos acrílicos a base agua formulados con NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas superficialmente con ácido láctico y esteárico, se planea usar NPs comerciales

5. HIPÓTESIS

La modificación de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 con diferentes grupos funcionales del tipo ácido carboxílico aumentarán las propiedades de hidrofobicidad, estabilidad química y antimicrobianas de las mismas.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

Obtener recubrimientos poliméricos a base de resinas acrílicas comerciales base agua con NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas con ácido esteárico (AE) y ácido láctico (AL), mediante energía de ultrasonido de frecuencia fija 20 kHz \pm 0.1, con propiedades antimicrobianas y de hidrofobicidad mejorada para la protección de aceros utilizados en ambientes marinos.

6.2 Objetivos Específicos

- I. Modificar las NPs de TiO_2 y ZrO_2 comerciales mediante radiación de ultrasonido de frecuencia fija (sonoquímica), empleando ácido esteárico y ácido láctico.
- II. Caracterizar las NPs modificadas de TiO_2 y ZrO_2 mediante FT-IR, TGA, DRX, XPS, y potencial zeta.
- III. Deposición de recubrimientos a sustratos de acero inoxidable AISI 304 con cada una de las formulaciones preparadas.
- IV. Caracterizar los sustratos recubiertos con resinas acrílicas y NPs modificadas mediante: SEM, ángulo de contacto y análisis de la rugosidad.
- V. Determinar propiedades de la adhesión con base a la norma ASTM D3359

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Materiales

En este proyecto se utilizó una resina acrílica comercial a base de agua y NPs de TiO_2 y ZrO_2 comerciales para posteriormente ser modificadas para realizar la formulación de los recubrimientos poliméricos. A continuación, se enlistan todos los materiales utilizados en el desarrollo de esta investigación.

- Resina acrílica a base de agua.
- Ácido esteárico, Sigma-Aldrich (99.99 % $\rho = 0.9408 \text{ g/cm}^3$)
- Ácido láctico, Sigma-Aldrich (99.99 % $\rho = 1.209 \text{ g/cm}^3$)
- NPs de TiO_2 marca Skyspring Nanomaterials, Inc., (99.99 % 20 nm.)
- NPs de ZrO_2 marca Skyspring Nanomaterials, Inc., (99.99 % 20-30 nm.)
- Agua destilada (proveída por el instituto)

7.2 Metodología y caracterización

El proyecto de investigación se dividió en tres partes. Primero se realizó la modificación superficial de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 con ácido láctico y ácido esteárico mediante sonoquímica a tiempos de 30, 45, 60 y 120 min. Segundo, la formulación de los recubrimientos mediante la incorporación de las NPs previamente modificadas superficialmente con los diferentes ácidos orgánicos y tercero, la aplicación de las formulaciones sobre sustratos de acero inoxidable.

La Figura 11 muestra un diagrama de flujo de la metodología experimental, así como las caracterizaciones realizadas. Es importante señalar que de cada NPs comercial se obtuvieron 8 NPs modificadas, 4 con ácido láctico y 4 con ácido esteárico cada una de ellas con diferente tiempo de reacción, haciendo un total de 16 muestras, en la sección 8.1 se ilustran todas las NPs obtenidas etiquetadas.

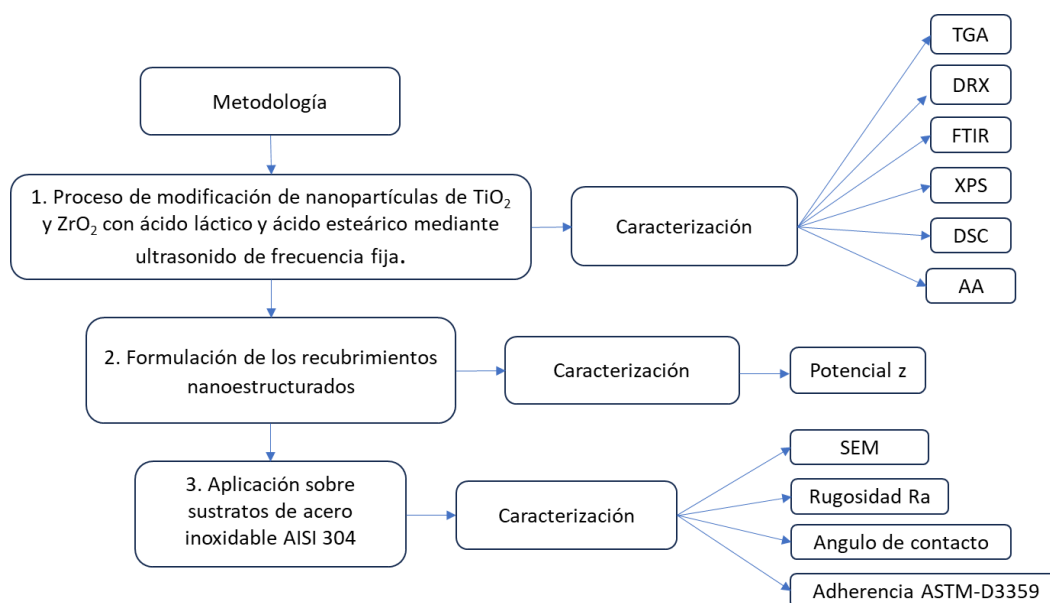


Figura 11. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

7.2.1 Metodología y caracterización, parte experimental I: Proceso de modificación de NPs de TiO₂ y ZrO₂ con ácido láctico y ácido esteárico mediante ultrasonido de frecuencia fija.

7.2.1.1 Metodología Parte I.

En un vaso de precipitado se agregaron 100 mL de agua destilada y se adicionaron 10 mL de ácido láctico o 10 g de ácido esteárico según sea el caso, bajo agitación magnética. Dicha solución se calentó a una temperatura constante de 80 °C, una vez alcanzada la temperatura se adicionaron 0.5 g de NPs (TiO₂ o ZrO₂) manteniéndose una agitación constante, esto con la finalidad de dispersar las NPs en la solución. Después de 5 min, las mezclas obtenidas de las NPs con los respectivos ácidos orgánicos se sometieron a un tratamiento de ultrasonido con una sonda ultrasónica catenoidal, acoplada a un generador ultrasónico casero con una potencia de salida de 750 W, una amplitud de la onda del 50 % y una frecuencia fija de 20 kHz ± 0.1 a diferentes tiempos de reacción (30, 45, 60 y 120 min). Al final de cada reacción las soluciones se calentaron a una temperatura constante de 80 °C durante 20 min. Después las soluciones se filtraron y el sólido fue lavado con 50 mL de agua destilada, las NPs se colocaron en una estufa con vacío y fueron secadas a una temperatura de 100 °C por 24 h. En la Figura 12 se presentan las estructuras químicas de los ácidos orgánicos empleados

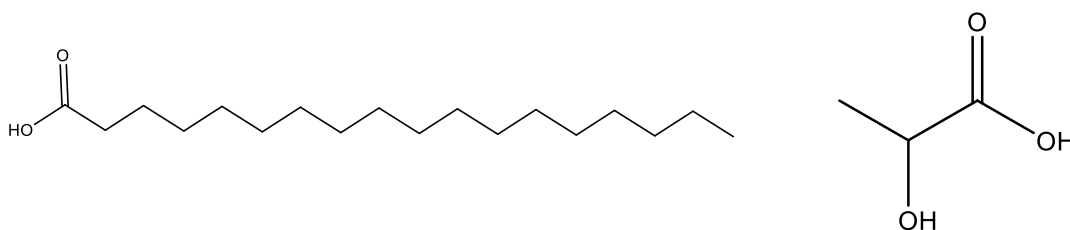


Figura 12. Ácidos orgánicos empleados. Ácido esteárico (de lado izquierdo) y ácido láctico (de lado derecho)

7.2.1.2 Caracterización Parte I.

Para el análisis termogravimétrico el equipo empleado (Figura 13a) fue un Discovery TGA 5500 de la compañía TA Instruments. El análisis consistió en calentar aproximadamente 10 mg de muestra de 25 a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂, y de 600 a 700 °C la atmósfera se reemplazó con oxígeno, para una mejor combustión de los residuos. También se estudiaron las transiciones térmicas de fusión y cristalización de las NPs modificadas y sin modificar, mediante un análisis térmico realizado en un calorímetro (Figura 13b) diferencial de barrido Discovery DSC 2500 de TA Instruments. El análisis consistió en pesar 10 mg de muestra, colocarla en un porta muestras de aluminio y someterla a un primer calentamiento desde 25 a 100 °C, y posteriormente un segundo calentamiento desde 25 a 300 °C. Todos los análisis se realizaron con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂ con un flujo de 50 mL/min.

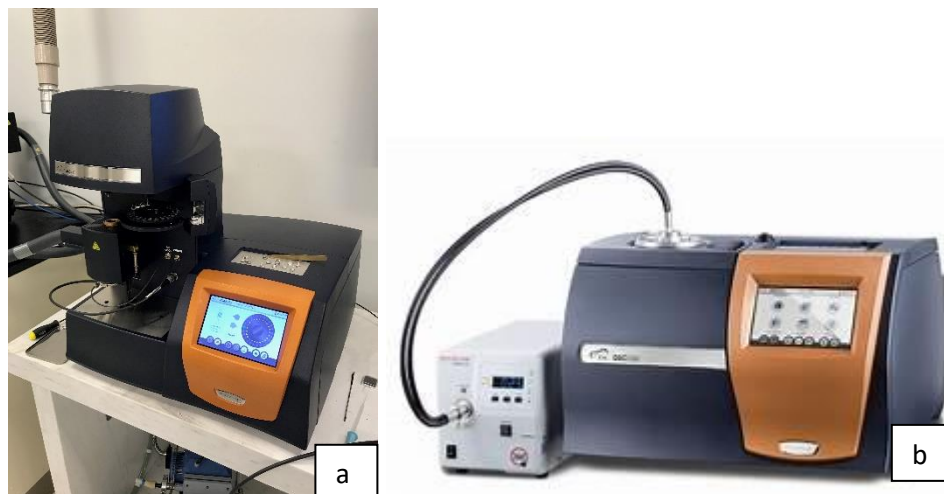


Figura 13. TGA 5500 y DSC 2500 TA Instruments.

Se empleó la técnica de difracción de rayos X de ángulos amplios (WAXD) con el objetivo de conocer la estructura cristalina de las NPs modificadas y sin modificar. El equipo utilizado (Figura 14a) fue un difractómetro modelo Siemens D-5000, operado a un voltaje de 35 kV y una intensidad de corriente de 25 mA. El intervalo de barrido en la escala 2θ fue de 10 a 80° con un tamaño de paso de $0.02^\circ/\text{s}$. Para este análisis se colocó una cantidad suficiente de material hasta cubrir completamente el porta muestras de acero inoxidable, compactando bien la muestra. El diámetro promedio de partículas (DPP) para las muestras funcionalizadas se determinó a partir de los difractogramas de WAXD con la fórmula de Debye-Scherrer (Ecuación 1) [76].

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

Ecuación 1

Donde:

D= tamaño de cristal

K= constante de Scherrer = 0.89

λ = longitud de onda de la radiación (Cu= 1.54056 \AA)

β = ancho medio del pico de difracción más intensa (en radianes)

θ = ángulo de difracción de Bragg

El análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las NPs modificadas, con las respectivas NPs sin modificar, se realizó en un espectrofotómetro Nicolet Magna modelo 550 por ATR. Las muestras se analizaron en un intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . De igual manera para determinar la composición elemental de todas las NPs modificadas y sin modificar se empleó un XPS modelo K-ALPHA, Thermo Scientific (CINVESTAV-Mérida) con una fuente de rayos X monocromada de aluminio ($\text{Al K}\alpha$) en un intervalo de energía de enlace de 0 a 1350 eV , con profundidad de $400 \mu\text{m}$ (Figura 14b).



a



b

Figura 14. DRX Siemens D-5000 y XPS modelo K-ALPHA, Thermo Scientific

Por último, en cuanto a la determinación de las propiedades antimicrobianas de las NPs modificadas y sin modificar se empleó la norma ASTM E2149-01: *Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions*. Las cepas utilizadas en este estudio fueron de las bacterias *Escherichia coli* Gram (-), *Staphylococcus aureus* Gram (+).

La preparación del inóculo (Figura 15) consistió en la propagación de las cepas de *Escherichia coli*, y *Staphylococcus aureus* la cual se realizó mediante el empleo de un cultivo líquido en caldo de soya tripticasa por un tiempo de 24 h, a una temperatura de 37 °C, en un agitador mecánico New Brunswick Scientific, a 180 rpm. La recuperación de la biomasa de cada uno de los cultivos de cada cepa del microorganismo a evaluar, se realizó centrifugando la suspensión contenida en el matraz a 14,000 rpm, a una temperatura de 20 °C durante 15 min y se realizaron 3 lavados de la biomasa con una solución fisiológica de NaCl al 0.85 %. La biomasa recuperada de cada microorganismo se resuspendió en 20 mL de solución fisiológica, para posteriormente determinar la cantidad de unidades formadoras de colonia por mL de suspensión (UFC/mL) mediante un recuento viable de cada suspensión. En condiciones estériles se realizó el recuento viable tomando 1 mL de la suspensión celular y adicionándolo a un tubo de ensayo que contenía 9 mL de solución fisiológica. El tubo fue tapado y agitado vigorosamente para tomar 1 mL de éste y diluirlo nuevamente en otro tubo con el mismo volumen de solución fisiológica. Se volvió a tomar un mL de la solución contenida en el tubo y se colocó en una caja Petri estéril con 20 mL de agar soya tripticasa. Este procedimiento se repitió hasta diluir la muestra 6 veces. Las cajas se incubaron a 37 °C durante 24 h en una incubadora Lab. Line Instruments. Al finalizar el tiempo de incubación se retiraron las placas de la incubadora y se realizó el recuento de UFC/mL para determinar con ello el número de bacterias presentes

en la suspensión celular. Este procedimiento se repitió para cada una de las suspensiones celulares de cada una de las cepas de microorganismo utilizadas en la evaluación. Con base en el número de bacterias presentes en la suspensión celular, se realizaron los cálculos convenientes para ajustar la concentración del inóculo al valor especificado por la norma (20,000 UFC/mL) con caldo de soya tripticasa diluido 1/500.

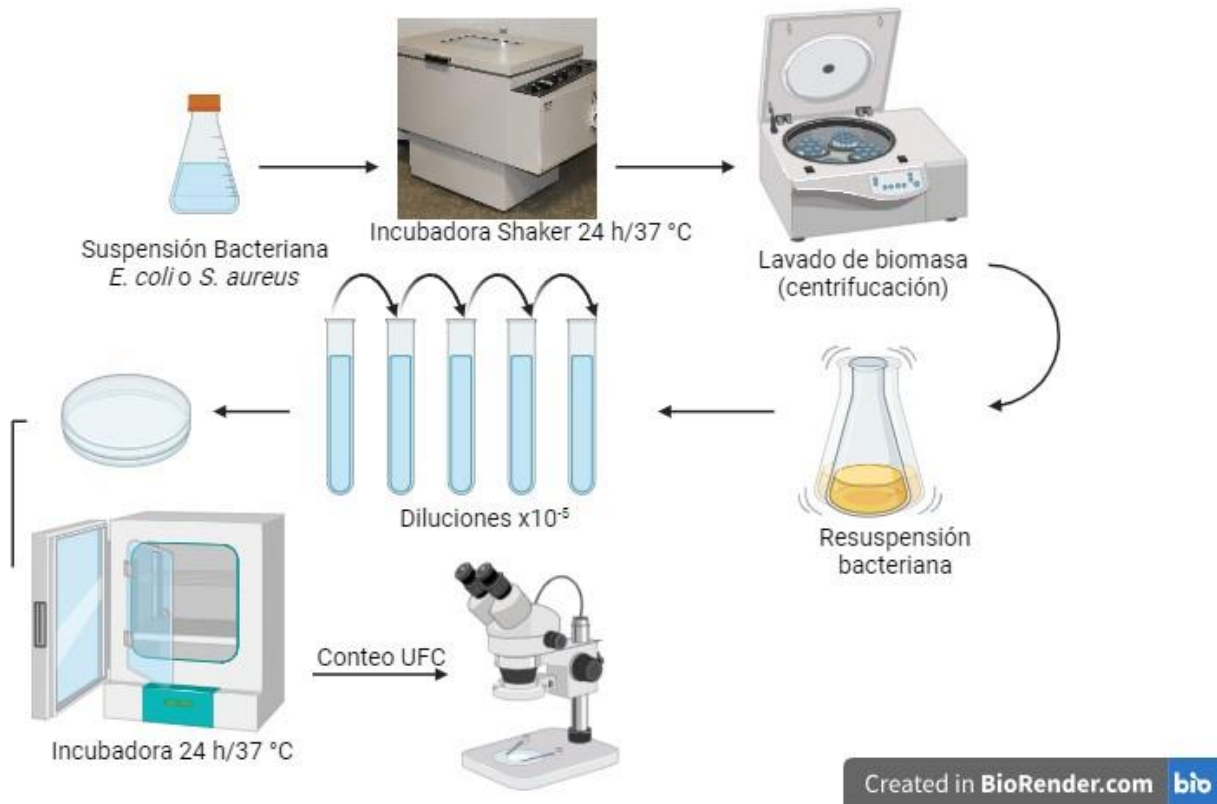


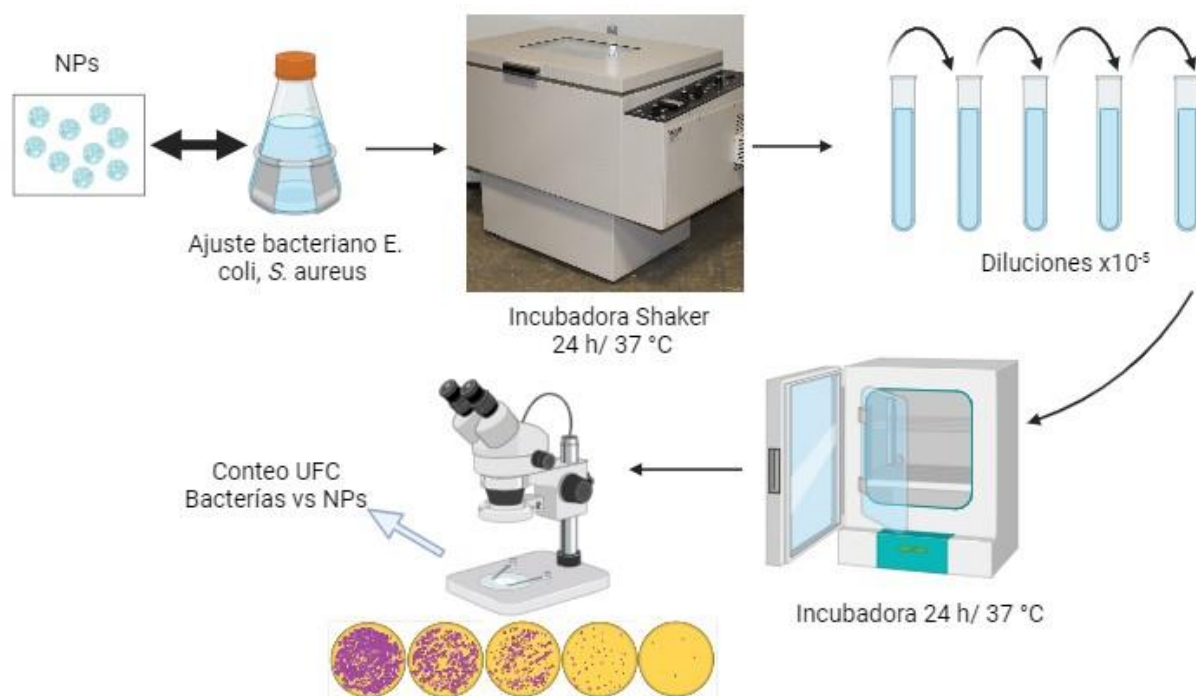
Figura 15. Esquema general del ajuste bacteriano para las *E. coli* y *S. aureus*

En cuanto a la inoculación de las muestras e inicio de la prueba de AA de las NPs modificadas y sin modificar (Figura 16), se utilizaron viales estériles con capacidad de 5 mL. El blanco en este caso fue la inoculación del microorganismo a evaluar sin la adición de NPs. Bajo condiciones asépticas, se colocaron las NPs modificadas de acorde a las diferentes concentraciones empleadas (200, 500, 800, 1100 y 1400 ppm) en los viales, en donde se adicionaron 5 mL de caldo de soya 1/500 y se inocularon con aproximadamente 100 μ L de la suspensión de los microorganismos a evaluar, posteriormente los viales se cubrieron con tapones de algodón. Las muestras asignadas se colocaron en una incubadora Precision Scientific a una temperatura de 37 °C y 90 % de humedad durante 24 h. Al finalizar el tiempo de incubación, las muestras fueron retiradas de la incubadora y se realizó el conteo bacteriano siguiendo el procedimiento antes descrito. Las cajas Petri se incubaron a 37 °C durante 24 h. Concluido el tiempo de incubación se

procedió a realizar el conteo de bacterias a tiempo de 24 h de las NPs expuestas con los diferentes microorganismos en donde se empleó la Ecuación 2 [77].

$$\text{Actividad antibacteriana (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

En donde C_0 es el número de UFC formadas en la caja control (blanco) y C es el número de UFC formadas en las cajas en las que la solución bacteriana se mantuvo en contacto con la muestra.



Created in BioRender.com

Figura 16. Procedimiento del análisis de la actividad antibacteriana de NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas y sin modificar.

7.2.2 Metodología y caracterización, parte experimental II: Formulación de los recubrimientos nanoestructurados

7.2.2.1 Metodología Parte II.

Para la formulación de los recubrimientos nanoestructurados, primeramente, las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas se dispersaron en agua destilada, mediante un equipo de baño de ultrasonido durante 30 min, empleando un 60 % de amplitud de onda del equipo. La solución con las NPs dispersas se mezclaron con la pintura acrílica comercial mediante agitación mecánica hasta obtener una dispersión homogénea. El porcentaje en peso de las NPs añadidas a la pintura acrílica fue del 1, 2 y 4 % con respecto al peso de la

pintura. En todas las formulaciones la cantidad de agua destilada empleada no fue superior al 30 % en peso previniendo conservar las propiedades de adherencia de la pintura.

7.2.2.2 Caracterización Parte II.

De manera general, la caracterización de las NPs en solución se realizó evaluando la estabilidad coloidal de las NPs mediante la medición del potencial zeta en diferentes soluciones. El equipo empleado fue un ZETA-check Version 2.0 de Microtrac. La preparación de las soluciones de NPs fueron en agua destilada, otra solución utilizando tergitol y por último la combinación de ambas. El procedimiento de medición se realizó primeramente con la ayuda de un ultrasonido marca Branson modelo 102CE a una potencia de 200 W y una amplitud de 50 % durante 10 min y seguido de ello se colocaron 2 mL de cada una de las soluciones en una celda para tomar la lectura, en este estudio se empleó el pistón número dos.

7.2.3 Metodología y caracterización, parte experimental III: Aplicación sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304

7.2.3.1 Metodología Parte III.

Se utilizaron sustratos de acero inoxidable AISI 304 de tres tamaños diferentes (50x50x1 mm, 25x25x mm y 10x10x1 mm) para la deposición de los recubrimientos acrílicos nanoestructurados. La aplicación de los recubrimientos formulados con NPs de TiO_2 y ZrO_2 se realizó con una brocha de 2 cm de ancho. Los sustratos recubiertos fueron curados en una estufa a una temperatura de 140 °C durante 20 min.

7.2.3.2 Caracterización Parte III.

Para la respectiva caracterización de los sustratos recubiertos con los diferentes recubrimientos formulados se utilizaron diversas técnicas de caracterización entre las que se destacan: medición del ángulo de contacto, análisis de rugosidad (Ra), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles) y pruebas de adherencia de acorde a la norma ASTM D3359.

Con la finalidad de observar la dispersión y presencia de las NPs en los recubrimientos formulados aplicados sobre los sustratos de acero inoxidable (1x1 cm) se empleó la técnica de SEM, el equipo usado fue un microscopio (Figura 17) de la marca JEOL modelo JSM-7401F. El microscopio operó a un voltaje de 8 kV, usando un detector de electrones secundarios COMPO, usando una distancia de trabajo equivalente a 8 mm (WD). Las muestras se prepararon, mediante una deposición de oro-paladio para permitir la conducción de electrones secundarios. Las micrografías se tomaron a una ampliación de 5,000x hasta 100,000x.



Figura 17. SEM, marca JEOL modelo JSM-7401F

Por otro lado, para la medición de la rugosidad se empleó un perfilómetro marca Keyence (Figura 18), en donde el análisis se realizó con un aumento de 40x, y en calidad HD el análisis se hizo por duplicado para cada muestra. Se analizaron muestras de AISI 304 de un tamaño de 2x2 cm.



Figura 18. Perfilómetro marca Keyence.

Para la medición del ángulo de contacto se utilizó un equipo de marca TRYPTE modelo TR-CA-1000 (Figura 19) el ángulo de contacto se midió por la técnica de la gota sésil. La técnica consistió en colocar una gota de 10 μL , con una microjeringa, en la superficie de los diferentes sustratos recubiertos con las diversas formulaciones realizadas. La muestra y la gota fueron iluminadas y proyectadas sobre el objetivo de un microscopio con goniómetro. La cámara del microscopio mostró la imagen magnificada en un monitor para poder realizar la medición.



Figura 19. Equipo de medición de ángulo de contacto, marca TRYPTE modelo TR-CA-1000.

El ángulo de contacto es un parámetro de medición de la mojabilidad de la superficie de un material, o sea la capacidad de un líquido para adherirse a un sólido y extenderse sobre su superficie (Figura 20). En la aplicación de esta técnica deben tenerse en cuenta algunos factores importantes que pueden influenciar los resultados obtenidos: contaminación, rugosidad o heterogeneidad de la superficie. Estos factores desempeñan un papel importante en la exactitud de la medición.

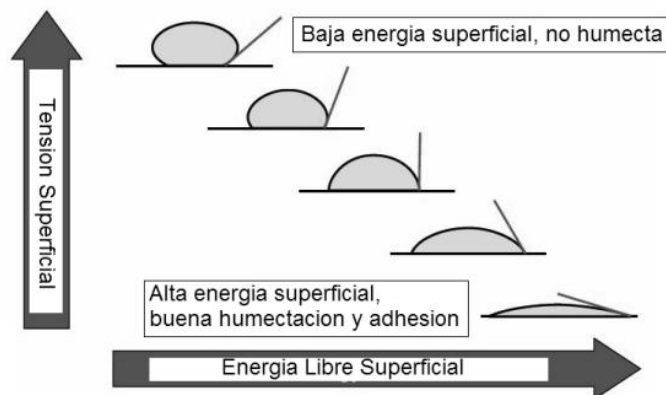


Figura 20. Diagrama de una gota sobre una superficie, variaciones en la tensión superficial y la energía libre.

La adherencia de los recubrimientos acrílicos al sustrato de acero inoxidable se determinó con base en la norma ASTM D3359 (American Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test), en la Figura 21 se ilustra la tabla de estándares ASTM

Clasificación de los resultados del análisis de adhesión		
Clasificación	Área Removida %	Superficie del área con corte transversal de seis paletas produciendo descamación de la superficie
5B	0% ninguna	
4B	menos de 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65 %	
0B	más del 65%	

Figura 21. Clasificación y resultados de la prueba de adherencia. Norma ASTM D3359

La metodología consiste en trazar una serie de cortes paralelos de aproximadamente 20 mm de longitud mediante un cortador de trama cruzada Elcometer 107 (Figura 22), con ésta herramienta se trazan las líneas atravesando la superficie de los recubrimientos hasta alcanzar el sustrato metálico, posteriormente se adhiere una cinta especial sobre la cuadrícula, antes de que transcurran 90 s (± 30 s)

desde que la cinta es aplicada, ésta es removida a un ángulo de 180° con respecto a la superficie del recubrimiento.



Figura 22. Cortador Elcometer 107

8. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Análisis de resultados, parte experimental I. Proceso de modificación de NPs de TiO₂ y ZrO₂ con ácido láctico y ácido esteárico mediante ultrasonido de frecuencia fija.

Las NPs presentan una fuerte tendencia a generar una fuerte aglomeración en estado líquido, esta característica provoca la formación de agregados y/o aglomerados de tamaño micrométrico y en consecuencia la floculación de las NPs. Generalmente se busca que las NPs formen soluciones coloidales estables, para aprovechar al máximo las propiedades. A medida que las NPs, se aglomeran sus características antimicrobianas, de conducción eléctrica y térmica, ópticas etc., disminuyen [78]. Con la finalidad de lograr una mejor eficiencia de las NPs de TiO₂ y ZrO₂, estas fueron modificadas superficialmente empleando ácido láctico y ácido esteárico, mediante ultrasonido de frecuencia fija (sonicación) logrando obtener NPs con diferente contenido de ligante orgánico. Las NPs modificadas fueron caracterizadas por TGA, DRX, FTIR, XPS, DSC y AA. En la Tabla 2 se muestra el etiquetado de las NPs de TiO₂ y ZrO₂, con los ácidos orgánicos (AE y AL) y los diferentes tiempos del tratamiento de ultrasonido.

Tabla 2. Etiquetado, NPs de TiO₂ y ZrO₂ modificadas y sin modificar.

Muestra	Nanopartícula	Ácido	t, rxn (min)	Muestra	Nanopartícula	Ácido	t, rxn (min)
B-TiO ₂	TiO ₂	NA	NA	B-ZrO ₂	ZrO ₂	NA	NA
TiO ₂ -AE-30	TiO ₂	AE	30	ZrO ₂ -AE-30	ZrO ₂	AE	30
TiO ₂ -AE-45	TiO ₂	AE	45	ZrO ₂ -AE-45	ZrO ₂	AE	45
TiO ₂ -AE-60	TiO ₂	AE	60	ZrO ₂ -AE-60	ZrO ₂	AE	60
TiO ₂ -AE-120	TiO ₂	AE	120	ZrO ₂ -AE-120	ZrO ₂	AE	120
TiO ₂ -AL-30	TiO ₂	AL	30	ZrO ₂ -AL-30	ZrO ₂	AL	30
TiO ₂ -AL-45	TiO ₂	AL	45	ZrO ₂ -AL-45	ZrO ₂	AL	45
TiO ₂ -AL-60	TiO ₂	AL	60	ZrO ₂ -AL-60	ZrO ₂	AL	60
TiO ₂ -AL-120	TiO ₂	AL	120	ZrO ₂ -AL-120	ZrO ₂	AL	120

NA= Sin adición de ácido y sin tratamiento de ultrasonido; AE = ácido esteárico; AL= ácido láctico; TiO₂ = óxido de titanio; ZrO₂ = óxido de zirconia.

8.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis de TGA de las NPs de TiO₂ y ZrO₂ modificadas superficialmente con los ácidos orgánicos, presentó información sobre el contenido del ligante orgánico en las NPs, la cantidad de ligante unido en la superficie de las NPs está en función del tipo de ácido carboxílico y del tiempo de reacción empleado durante la modificación [93].

Los termogramas de las muestras B-TiO₂ y B-ZrO₂ se presentan en la Figura 23, a temperatura menor de 200 °C solo se observó para ambas muestras una pérdida de masa inferior al 0.5 %, que puede ser atribuida a compuestos volátiles empleados durante la síntesis de las NPs o a trazas de humedad (Tabla 3) [94].

La NPs modificadas con AE presentaron un mayor contenido de ligante orgánico con respecto a aquellas NPs modificadas con AL. En la Tabla 3 se presentan los datos obtenidos en el análisis de TGA, el residuo inorgánico (RI) corresponde al óxido metálico, mientras que el contenido de ligante orgánico (L.O) pertenece a la cantidad de AE o AL.

Tabla 3. Datos de TGA de NPs con y sin modificación superficial.

Muestra	R.I % ; (L.O %)	Muestra	R.I % ; (L.O %)
B-ZrO₂	99.5 %	B-TiO₂	99.0 %
ZrO ₂ -AE-30	12.66 ; (86.4)	TiO ₂ -AE-30	8.72 ; (90.3)
ZrO ₂ -AE-45	25.95 ; (73.6)	TiO ₂ -AE-45	18.62 ; (80.4)
ZrO ₂ -AE-60	27.61 ; (72.0)	TiO ₂ -AE-60	20.47 ; (78.5)
ZrO ₂ -AE-120	16.04 ; (83.5)	TiO ₂ -AE-120	20.61 ; (78.4)
ZrO ₂ -AL-30	97.06 ; (2.44)	TiO ₂ -AL-30	95.75 ; (3.25)
ZrO ₂ -AL-45	97.05 ; (2.45)	TiO ₂ -AL-45	96.25 ; (2.75)
ZrO ₂ -AL-60	97.77 ; (1.23)	TiO ₂ -AL-60	95.76 ; (3.24)
ZrO ₂ -AL-120	97.57 ; (1.43)	TiO ₂ -AL-120	96.03 ; (2.97)

Los termogramas de las NPs modificadas muestran gráficas con diferentes características, para las NPs modificadas con AE se presenta una pérdida de masa que inicia en 200 °C y termina en 300 °C. El termograma de las NPs modificadas con AL exhibe una pérdida de masa continua en el rango de 150 °C a 500 °C. Las NPs de ZrO₂ con AE a un tiempo de sonicación de 30 min presenta el mayor % de L.O (86.4 %) conforme aumenta el tiempo de sonicación el % de L.O disminuye, pero a un tiempo de 120 min se observa un aumento en el % de L.O; esto pudiera atribuirse a que a un mayor tiempo de sonicación las NPs pudieran fragmentarse, y posteriormente los fragmentos pudieran modificarse incrementando el % de L.O. Para las NPs de ZrO₂ con AL, se muestra cierta tendencia a disminuir el % de L.O conforme aumenta el tiempo del tratamiento de sonicación, aunque los porcentajes de L.O son más bajos con AL que en comparación con AE.

Para el caso de las NPs de TiO₂ exhiben un comportamiento diferente. Las NPs de TiO₂ con AE, muestran una tendencia respecto al tiempo del tratamiento de ultrasonido, conforme aumenta el tiempo de sonicación el % de L.O disminuye. En cambio, para las NPs de TiO₂ con AL no presenta ninguna tendencia ya que presentan aumentos y disminución del % de L.O conforme aumenta el tiempo de sonicación. El mayor % de L.O para las NPs de TiO₂ con AE y AL es de 90.3 % y 3.25 % respectivamente.

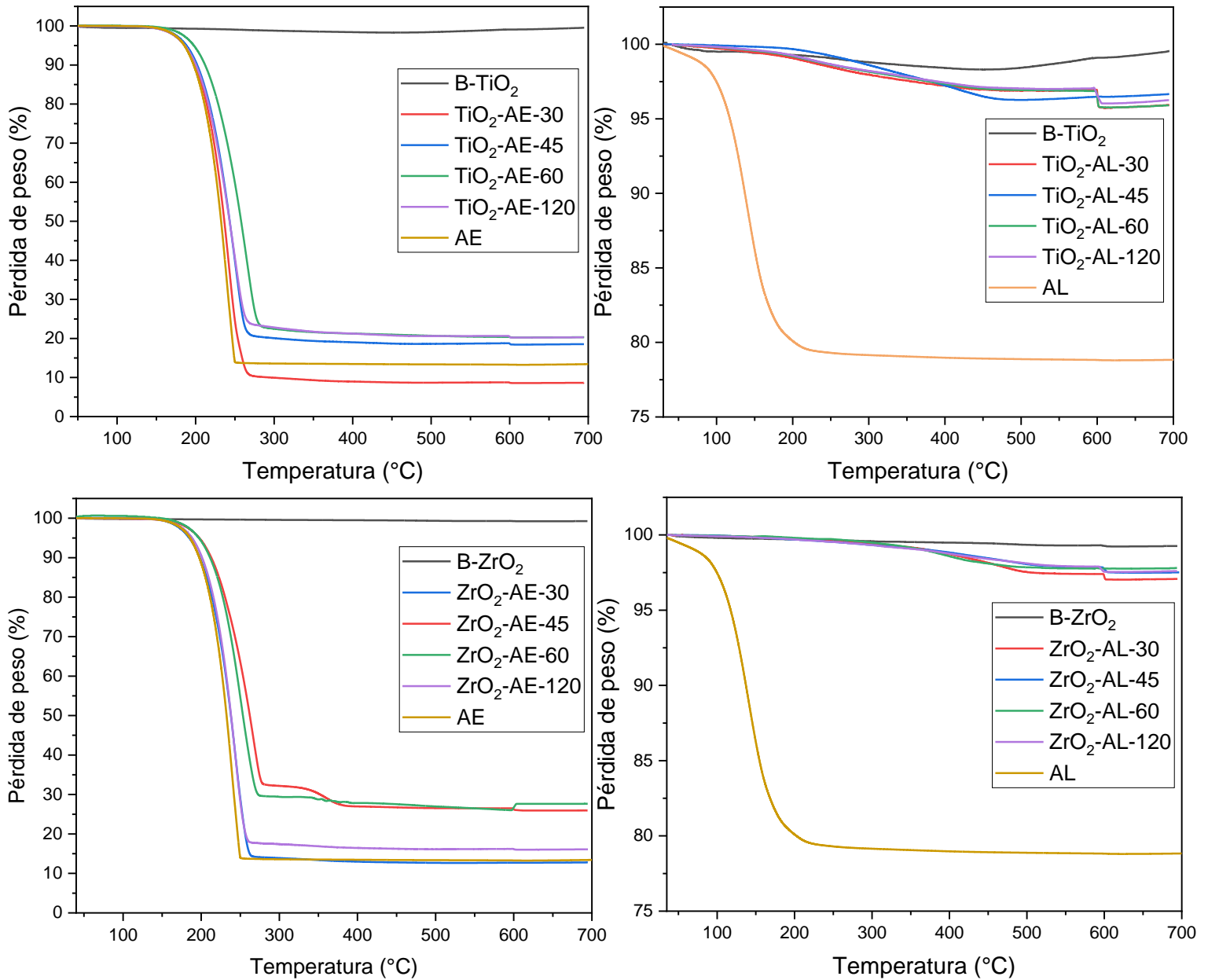


Figura 23. TGA de las NPs de ZrO_2 y TiO_2 modificadas y sin modificar.

Los termogramas de la Figura 23 y los datos de la Tabla 3 demuestran que la modificación superficial con AE fue más eficiente con respecto al de AL. El porcentaje en peso con AE, en las NPs de ZrO_2 modificadas fue de 72.0-86.4 % mientras que para AL fue de 1.23-2.45 %. Para la modificación de las NPs de TiO_2 el contenido de AE fue de 78.4-90.3 % y para el ligante AL fue de 2.75-3.25 %. La diferencia de resultados se puede atribuir a la estructura química de los ligantes orgánicos y a directamente a su solubilidad. Al respecto, Wenhui Li y col., realizaron películas compuestas de PLA con NPs de TiO_2 , con diferentes % (p/p) de NPs de TiO_2 ; en donde reportaron una temperatura de degradación del PLA cercana

a 286 °C [89]. Por otro lado, se han reportado temperaturas de degradación del ácido estérico cercanas a 217 °C, mostrado por Shengli Niu y col [90].

8.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las NPs de TiO_2 y ZrO_2 comerciales fueron caracterizadas por difracción de rayos X (Figura 24). El patrón de DRX de las NPs ZrO_2 registrados en el rango $2\theta = 10^\circ$ a 80° presentó varios picos, localizados en 24.07° , 28.19° , 31.49° , 34.21° , 35.31° , 38.56° , 40.73° y 41.25° en ángulos 2θ [79].

El difractograma de las NPs TiO_2 exhibe señales de difracción correspondientes al óxido de titanio en su fase anatasa, los cuales se encuentran en 25.27° , 37.68° , 47.99° , 53.79° , 55.07° , 62.72° , 68.93° , 70.27° y 75.05° en ángulos 2θ [80].

Las NPs comerciales de TiO_2 y ZrO_2 empleadas en el presente trabajo de investigación, presentaron un diámetro de partícula promedio de 16.60 nm y 19.65 nm respectivamente, los cuales fueron determinados mediante la fórmula de Debye-Scherrer (Ecuación 1), tomando en cuenta el pico de difracción con mayor intensidad ubicado en 2θ de 25.27° y $28.1\pm 19^\circ$ para TiO_2 y ZrO_2 respectivamente. En la Figura 24 se señalan únicamente los picos de difracción más intensos.

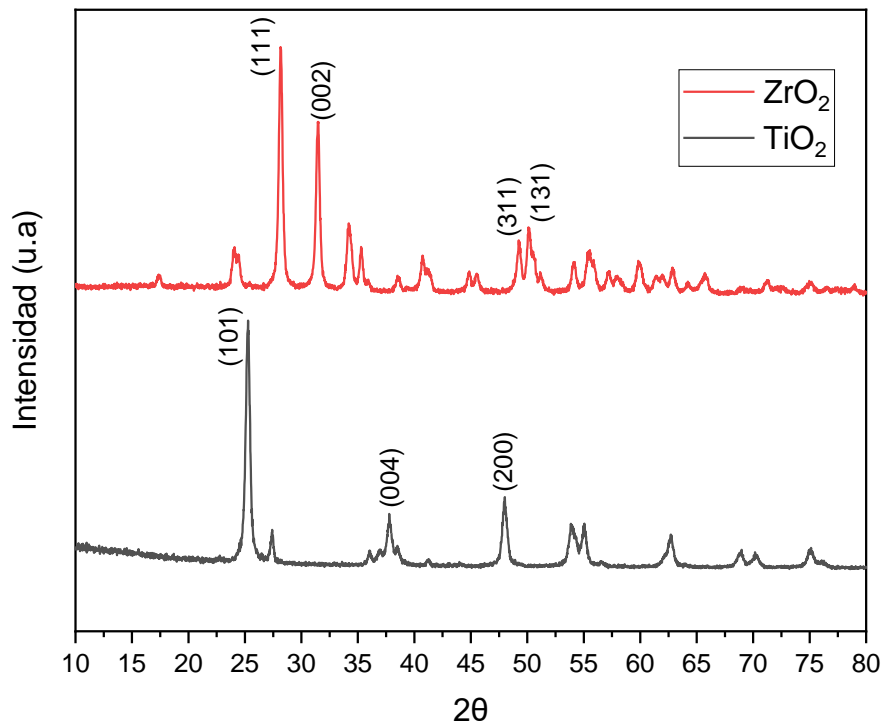


Figura 24. Difractograma de las NPs ZrO_2 (color rojo) y TiO_2 (color negro)

Las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas y sin modificar también fueron analizadas por DRX, mediante esta técnica fue posible observar el patrón de difracción de rayos X y determinar la estructura cristalina de las NPs. En la Figura 25 se muestran los difractogramas obtenidos de las NPs modificadas a los diferentes

tiempos de reacción, junto con los difractogramas correspondientes a las NPs sin modificar y el patrón de difracción del AE, para el caso de las NPs que contienen dicho ácido.

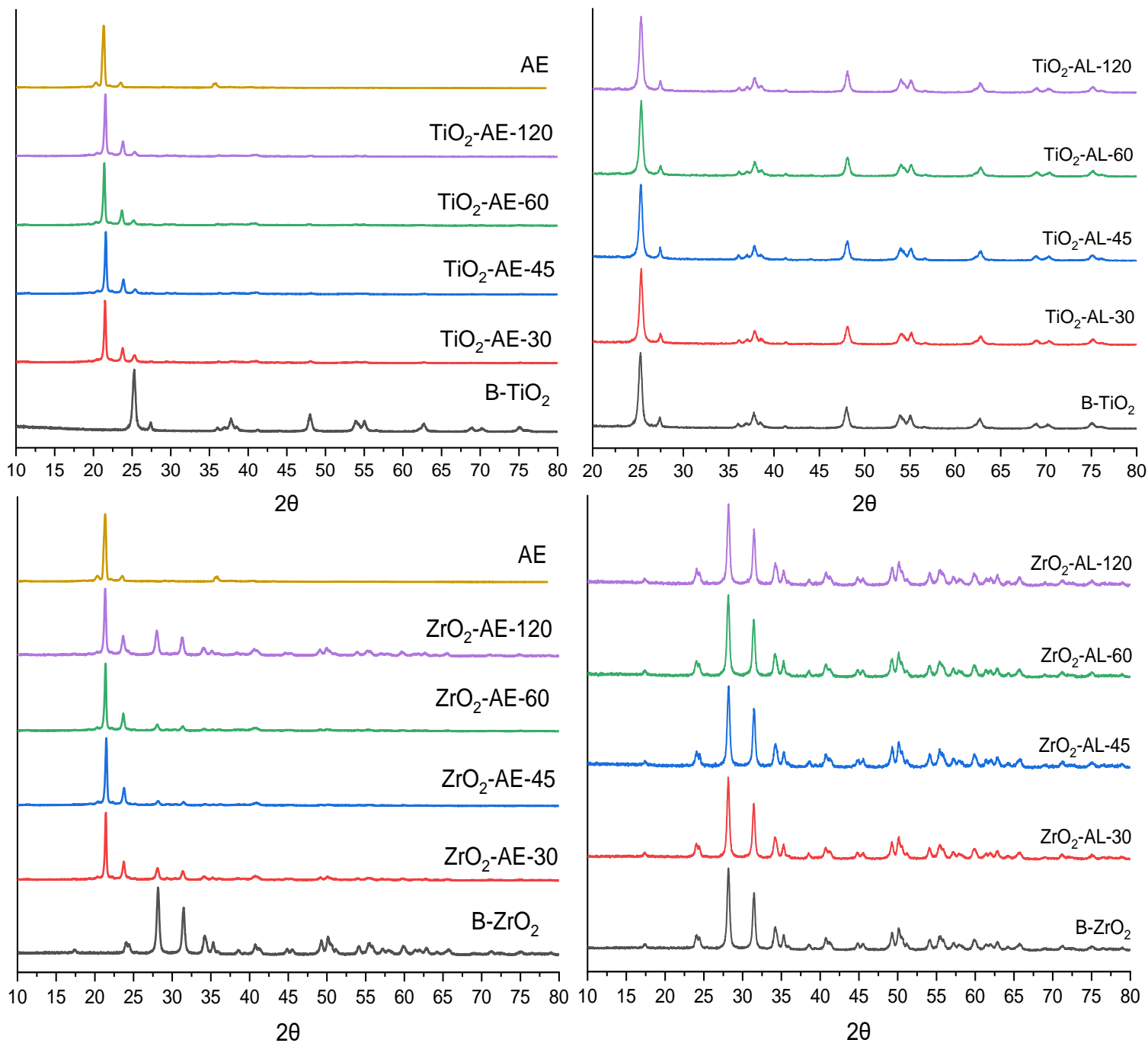


Figura 25. Difractogramas de las NPs de ZrO₂ y TiO₂ modificadas y sin modificar.

Los difractogramas de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas superficialmente con AL, prácticamente muestran el mismo patrón de DRX de las NPs puras (sin modificar), además no se observan cambios de desplazamiento de los picos de difracción de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 , esto sugiere que no se ve afectada la cristalinidad de las NPs por la poca interacción del AL con las NPs, atribuido al bajo % de L.O como se mostró en el análisis previo de TGA

Para las NPs modificadas con AE se muestran los picos correspondientes a los óxidos metálicos, y otros dos picos localizados en ángulos 2θ de 21.44° y 23.76° , estos son asociados con la presencia de AE [87]. Como se puede corroborar comparando el patrón de difracción del AE ubicado en la parte superior de cada difractograma de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas con dicho ácido. Esto se debe a que el contenido de ligante orgánico (AE) en estas muestras fue mayor en comparación con las NPs que contienen AL. Esta información muestra una interacción mayor entre el AE y las NPs de TiO_2 y ZrO_2 .

Mediante la técnica de DRX fue posible determinar el diámetro de partícula promedio (DPP) de las NPs modificadas, el cual fue calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 1), tomando en consideración el pico de mayor intensidad, en la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos. Los valores de DPP demuestran que la modificación de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 con AL provoca ligeros cambios en el DPP. En las NPs de ZrO_2 el tamaño disminuyó ligeramente en comparación a la muestra sin modificar, solo en la muestra ZrO_2 -AL-30 se observó un incremento en el tamaño. El comportamiento fue diferente para las NPs de TiO_2 , el tamaño incrementó ligeramente en comparación a la muestra original. La muestra TiO_2 -AL-45 presentó el mayor incremento (0.55 nm). Durante la ultrasonificación, el tamaño de las NPs inicialmente disminuye debido a la energía de dispersión, si las partículas no se estabilizan, un aumento del tamaño se puede presentar [81].

Tabla 4. Datos de DRX de NPs TiO_2 y ZrO_2 modificadas y sin modificar.

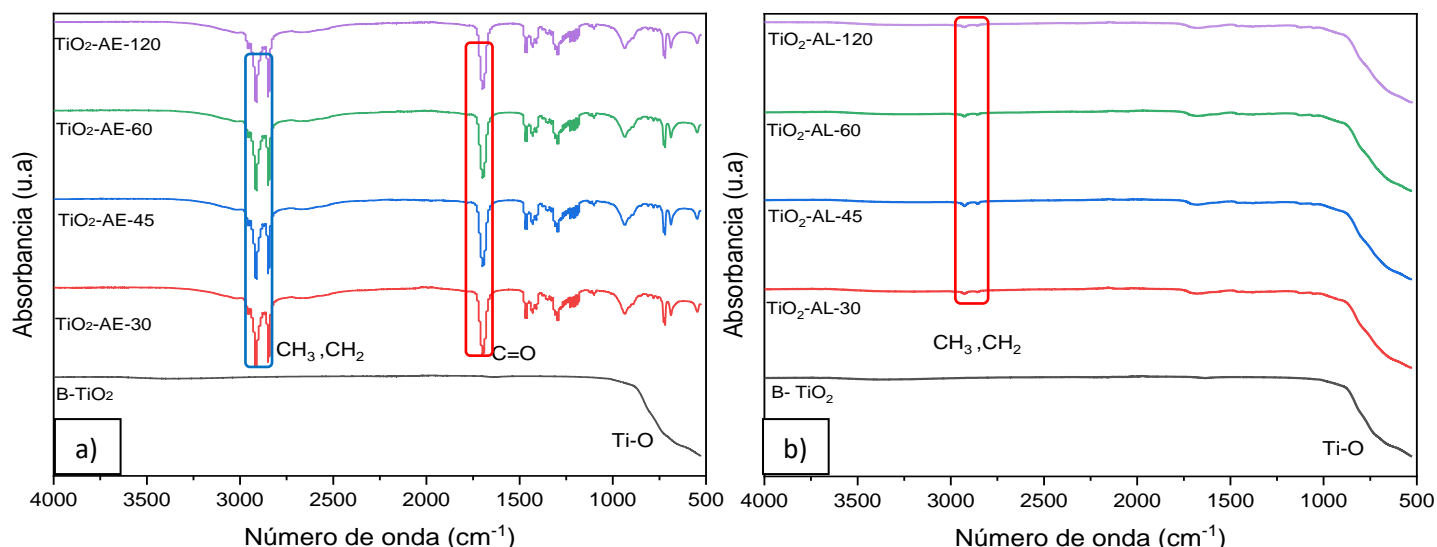
Muestra	Señal 2θ ; (plano)	Diámetro (nm)
B-ZrO_2	28.16; (111)	19.65
ZrO_2 -AL-30	28.14; (111)	19.88
ZrO_2 -AL-45	28.18; (111)	19.30
ZrO_2 -AL-60	28.14; (111)	19.21
ZrO_2 -AL-120	28.17; (111)	19.52
ZrO_2 -AE-30	28.09; (111)	17.93
ZrO_2 -AE-45	28.16; (111)	17.85
ZrO_2 -AE-60	28.08; (111)	17.76
ZrO_2 -AE-120	28.01; (111)	17.36
B-TiO_2	25.25; (101)	16.60
TiO_2 -AL-30	25.34; (101)	17.06
TiO_2 -AL-45	25.31; (101)	17.15

TiO ₂ -AL-60	25.34; (101)	17.10
TiO ₂ -AL-120	25.33; (101)	16.98
TiO ₂ -AE-30	25.29; (101)	13.21
TiO ₂ -AE-45	25.37; (101)	12.30
TiO ₂ -AE-60	25.17; (101)	12.39
TiO ₂ -AE-120	25.32; (101)	11.76

En las NPs TiO₂ y ZrO₂ modificadas con AE se presentó una disminución del DPP con respecto a las NPs sin modificar, de manera general se observó que el tamaño disminuye a medida que se incrementa el tiempo de sonicación. La mayor disminución fue de 2.29 y 4.8 nm y corresponde a las muestras ZrO₂-AE-120 y TiO₂-AE-120 respectivamente.

8.1.3 Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR de las NPs TiO₂ y ZrO₂ modificadas y sin modificar fue realizada con la finalidad de detectar la presencia de los ligantes orgánicos y los óxidos metálicos (Figura 26). Con fines de comparación, en la parte inferior de estos espectros se localiza el espectro de FTIR de las NPs sin modificar. Las NPs modificadas con AE presentaron señales características del AE (Figura 26a y 26c), evidentemente la gran cantidad en que se encuentra este compuesto facilita su determinación, pero dificulta la detección de TiO₂ y ZrO₂. Para el caso del TiO₂ las bandas características se localizan en 483 cm⁻¹ (Ti-O) y 623.5 cm⁻¹ (Ti-OH) [82], mientras que para ZrO₂ se reporta una banda de vibración del enlace Zr-O entre 500-850 cm⁻¹ [83], la presencia de los óxidos no se descarta por la espectroscopia de FTIR debido a que las bandas esperadas pueden quedar bajo las señales intensas del ligante AE.



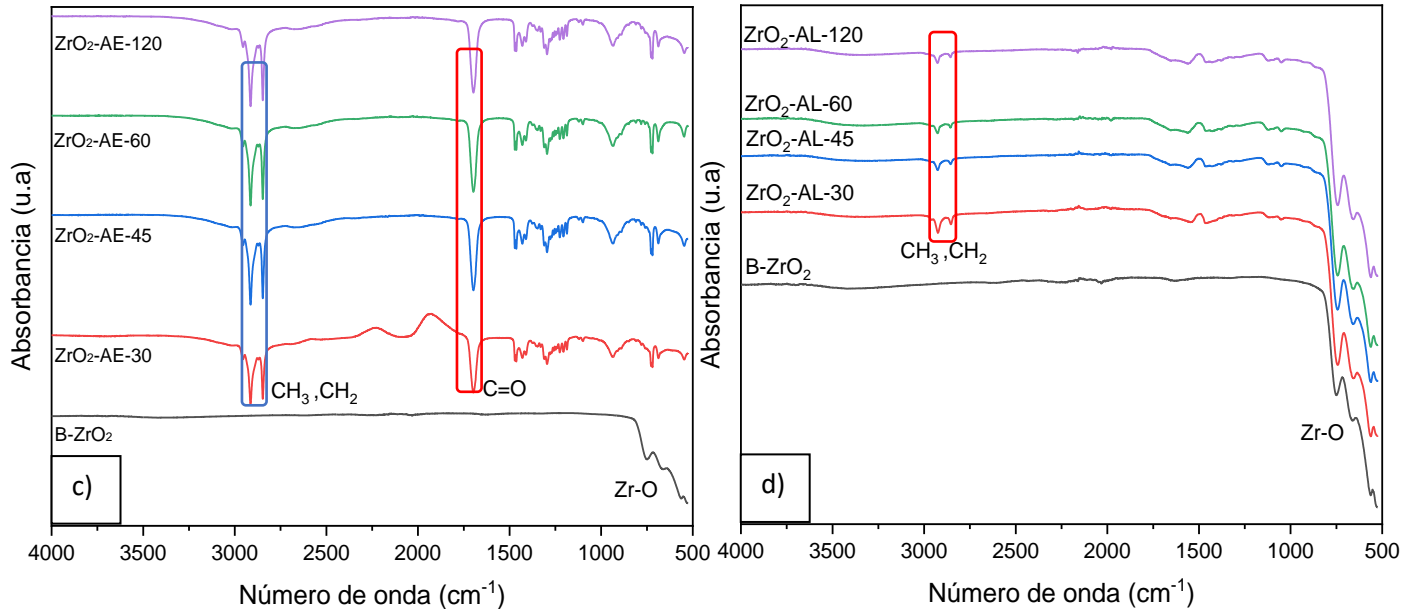


Figura 26. FTIR de las NPs de ZrO_2 y TiO_2 modificadas y sin modificar.

La caracterización por FTIR de las NPs TiO_2 y ZrO_2 modificadas con AL (Figura 26b y 26d) presentó varias bandas anchas en el rango de $500-850\text{ cm}^{-1}$, este conjunto de bandas podría indicar la presencia de los óxidos de interés. En las muestras modificadas con AL, no se logran apreciar las señales de los grupos funcionales del ligante orgánico tales como el C=O y -OH; debido al bajo contenido de este ligante, por esta razón su detección mediante la espectroscopia FTIR es difícil. Los espectros obtenidos presentaron únicamente bandas muy débiles en el rango de $2700-2950\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de cadenas alifáticas en la muestra, es decir presencia de grupos CH_3 y CH_2 . Se han referenciado las señales del AL en 2994.5 cm^{-1} y 2977.9 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de grupos CH_2 asimétricos y simétricos respectivamente [89]. También se han reportado señales características del ácido esteárico en 1705 cm^{-1} (C=O) y entre 2700 cm^{-1} hasta 3000 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de grupos CH_3 y CH_2 . [91]

8.1.4 Análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se realizó el análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X con la finalidad de obtener información acerca de la composición superficial de las NPs, así como la detección de los ligantes orgánicos en su forma elemental (Detección de C1s). La Figura 27 muestra los espectros de XPS de las NPs de ZrO_2 modificadas y sin modificar. Para la nanopartícula de B- ZrO_2 (que se encuentra en la parte inferior) se observan señales características de electrones fotoemitidos del O1s en 530.19 eV y de Zr 3d en 182.08 eV lo que concuerda con lo reportado por la literatura [84]. Las posiciones de los electrones fotoemitidos se corrigieron utilizando la posición del pico de C1s proveniente del carbono adventicio que apareció a $284.9 \pm 0.2\text{ eV}$; lo que es atribuido a la preparación de la muestra, la ventaja es que no influye en el análisis ya que el % atómico del C1s fue nulo, como se observa en la Tabla 5. Para las NPs de ZrO_2 modificadas se muestran valores similares en las señales de electrones fotoemitidos para el O1s en 530.08 eV , la Zr3d en 182.08 eV y un ligero aumento en la intensidad de la señal del C1s en 284.95 eV . De manera general en la Tabla 5, se presenta el % atómico de las NPs modificadas y sin modificar; la muestra que tiene un mayor

% de C1s es R1-ZrO₂-AE con un 48.74 %, lo que corrobora la presencia de materia orgánica en la superficie de las NPs de ZrO₂ modificadas con los diferentes ácidos orgánicos.

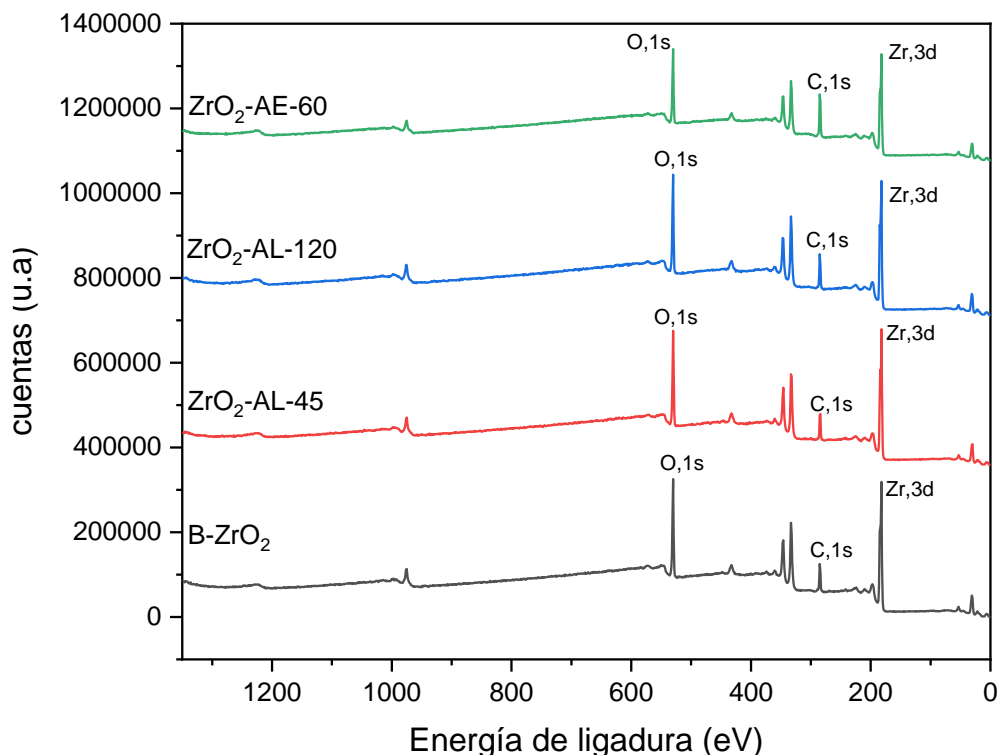


Figura 27. Análisis XPS de NPs de ZrO₂ modificadas y sin modificar.

En la Tabla 5 se presentan los datos del análisis XPS en términos de energías de enlace y porcentaje atómico de las NPs de ZrO₂ modificadas y sin modificar.

Tabla 5. Energías de enlace y porcentajes atómicos de las NPs de ZrO₂

Muestra	C1s (eV)	O1s (eV)	Zr3d (eV)	C1s %At	O1s %At	Zr3d %At
B-ZrO ₂	NA	530.19	182.08	NA	61.18	38.82
ZrO ₂ -AL-45	284.37	530.08	182.08	33.28	41.08	25.65
ZrO ₂ -AL-120	284.95	530.25	183.17	37.59	38.16	24.25
ZrO ₂ -AE-60	284.87	530.21	182.08	48.74	30.93	20.33

NA= sin presencia de C1s, AE= ácido esteárico, AL= ácido láctico, ZrO₂=óxido de zirconia, B= blanco, %At= % atómico.

En la Figura 28 se observan los resultados del análisis XPS para las muestras de las NPs de TiO₂ con y sin modificación superficial. Para la nanopartícula de B-TiO₂ se observan señales características de electrones fotoemitidos en 458.84 eV correspondiente al Ti2p y en 530.31 eV se muestra la presencia del O1s [84]. Igual que en el caso anterior se observa la presencia del carbono adventicio en 284.9 ± 0.2 eV para las NPs sin modificar, por la preparación de la muestra. Para las NPs de TiO₂ modificadas no hay cambios considerables, también se muestran las energías de unión del electrón correspondientes a Ti2p y O1s en 458.8 y 530.22 eV respectivamente, así como la presencia y un aumento en la intensidad de la

señal del C1s en 284.91 eV lo que ratifica la presencia de los ligantes orgánicos. Para las NPs de TiO₂ modificadas, la muestra que contiene un mayor % atómico de C1s corresponde a TiO₂-AL-120 con un porcentaje de 59.21 %. Los resultados correspondientes se muestran en la Tabla 6.

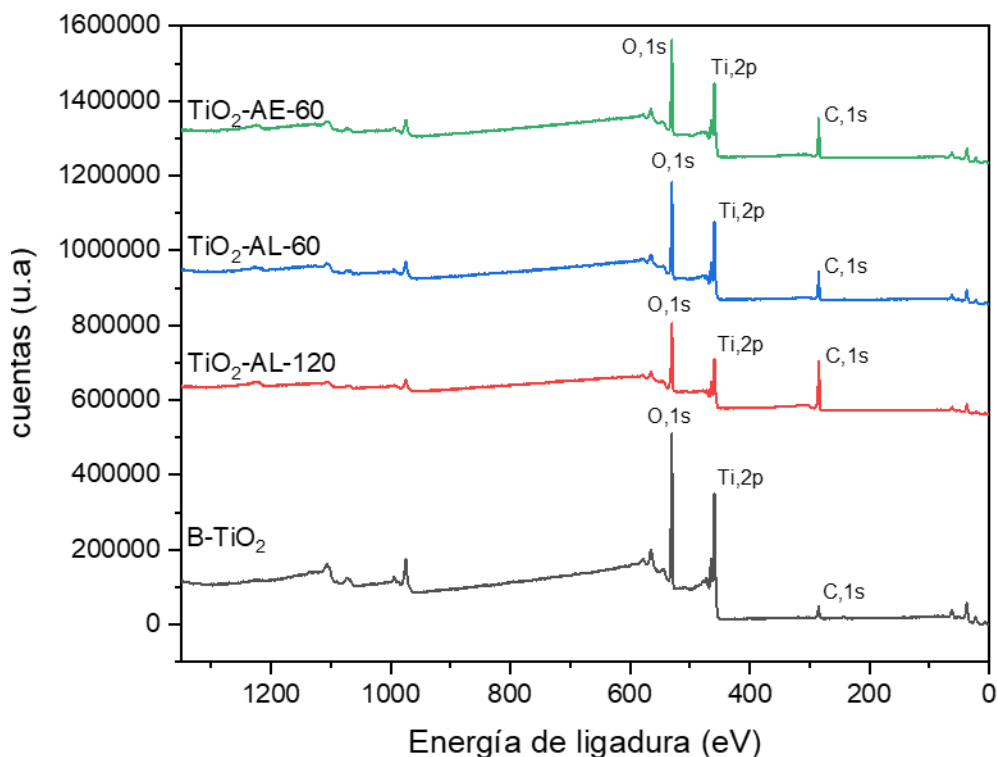


Figura 28. Análisis XPS de las NPs de TiO₂ modificadas y sin modificar.

A continuación, en la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos del análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para las NPs con y sin modificación superficial de TiO₂. Se muestran las energías de enlace de cada elemento, así como su composición atómica.

Tabla 6. Energías de enlace y porcentajes atómicos de las NPs de TiO₂

Muestra	C1s (eV)	O1s (eV)	Ti2p (eV)	C1s %At	O1s %At	Ti2p %At
B-TiO ₂	NA	530.31	458.84	NA	69.5	30.5
TiO ₂ -AL-120	284.91	530.21	458.73	59.21	29.61	11.18
TiO ₂ -AL-60	285.03	530.22	458.87	37.29	43.84	18.87
TiO ₂ -AE-60	284.97	530.27	458.8	45.25	38.04	16.71

NA= sin presencia de C1s, AE= ácido esteárico, AL= ácido láctico, TiO₂=óxido de titanio, B= blanco, %At=% atómico.

De manera general en las NPs de ZrO_2 modificadas (con AE y AL) no se presentan desplazamientos considerables en las señales características de los electrones fotoemitidos tanto para C1s, O1s y Zr3d. Los % atómicos de las NPs modificadas muestran algunos cambios considerables que están en relación con el tipo de ligante orgánico y el tiempo de tratamiento de ultrasonido. Por ejemplo, la muestra que obtuvo el menor % de C1s fue TiO_2 -AL-45 con un 33.28 %, en este caso se sugiere que a un menor tiempo de tratamiento de ultrasonido menor será el % de C1s. Las NPs de TiO_2 modificadas con los diferentes ácidos orgánicos, muestran resultados similares como los descritos anteriormente, ya que no presentan desplazamientos considerables en las señales de los electrones fotoemitidos de C1s, O1s y Ti2p. Se observan cambios en los % atómicos del C1s en las NPs modificadas, la muestra que tiene el mayor % de C1s es TiO_2 -AL-120 con 59.21 %. Para las NPs de TiO_2 modificadas con AL, se sugiere que a un mayor tiempo de ultrasonificación mayor será el % de C1s, a su vez este aumento podría atribuirse a una mayor interacción del AL con la superficie de las NPs de TiO_2 , lo que podría mejorar propiedades como: incremento en la AA de las NPs, en la sección 8.1.6 se presenta una mayor información. Algo similar fue presentado por Jae-hun Bae y col., en donde mostraron la preparación y evaluación de una celda solar, y el efecto que presentó el incorporar NPs de TiO_2 ; evaluando así el efecto que tiene el tratamiento de ultrasonido. Obteniendo resultados en el incremento del % de C1s en relación con el aumento del tratamiento de ultrasonido [92].

8.1.5 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 29 a-d se muestran los termogramas de DSC obtenidos del análisis del segundo calentamiento de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas con AE y AL. También se presentan los termogramas correspondientes a las NPs sin modificar (B- TiO_2 y B- ZrO_2) y del AE, para fines comparativos. Este estudio fue realizado con el objetivo de analizar las transiciones térmicas que pudieran presentar las diferentes muestras, con la finalidad de complementar la caracterización de las NPs modificadas. En la Figura 29a correspondiente a las NPs de TiO_2 modificadas con AE, se observa que todas exhiben una transición endotérmica alrededor de 55 °C, y se atribuye a la temperatura de fusión (T_f) del ligante AE. La T_f reportada para el AE es de 67.7 °C [85]., el menor valor obtenido en la presente investigación se atribuye a que el ligante AE dentro del proceso de funcionalización puede formar partículas de tamaño nanométrico. Las curvas calorimétricas presentan un aumento en el flujo de calor, a temperaturas cercanas a 240 °C, que puede ser indicativo de un proceso de degradación del ligante AE, una situación similar fue reportada por Nokhodchi [86].

En la Figura 29b se presentan los termogramas de las NPs TiO_2 modificadas con AL, las curvas calorimétricas proporcionaron muy poca información respecto al ligante AL, alrededor de 100 °C se observa una transición, aparentemente exotérmica que puede corresponder a evaporación de agua y posible condensación del ligante, pero más estudios son necesarios para confirmar esta idea, debido a que no se observa ninguna transición que indique la presencia de políácido láctico (PLA), la T_f de este polímero se localiza en 168.2 °C y no fue detectada.

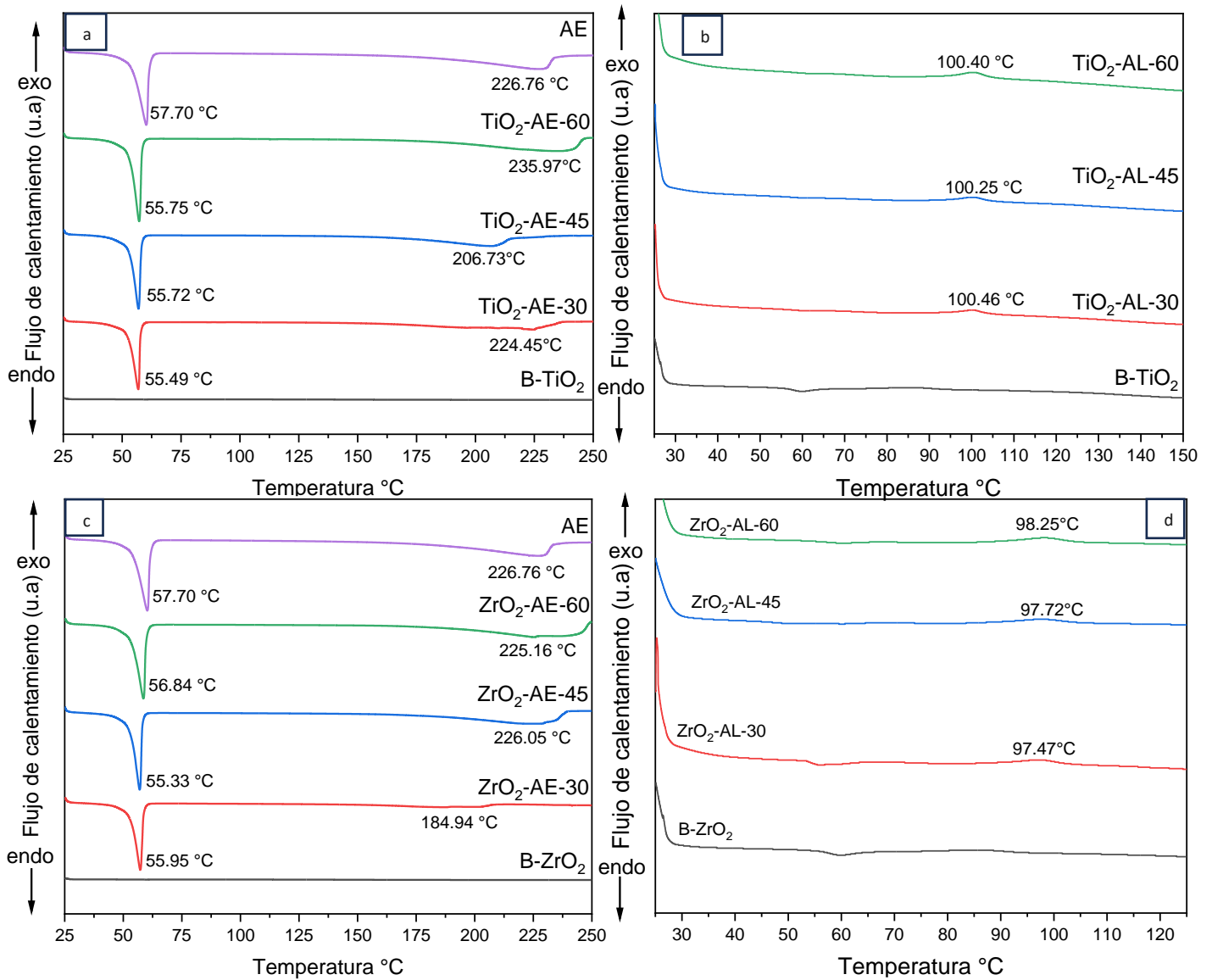


Figura 29. Curvas de DSC para las NPs de ZrO₂ y TiO₂ modificadas y sin modificar.

Los termogramas de DSC pertenecientes a las NPs de ZrO₂ modificadas con AE y AL se presentan en la Figura 29 c-d, básicamente se observó la misma situación descrita en los DSC de las NPs modificadas de TiO₂ con AE y AL, algunos valores de temperatura cambian ligeramente, esto se atribuye principalmente al cambio de metal, por ejemplo, la temperatura de evaporación de agua y posible condensación del AL (Figura 29d) se localiza a una temperatura de 98 °C.

8.1.6 Análisis de la actividad antibacteriana (AA)

El análisis de la AA de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas y sin modificar se realizó en colaboración con el laboratorio de microbiología perteneciente al departamento de materiales avanzados del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). La AA de las NPs fue realizada contra las bacterias *Escherichia coli* Gram (-), *Staphylococcus aureus* Gram (+) en base a la norma ASTM E2149-01: Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. En el estudio de la AA se determinó la concentración mínima bactericida como lo marca la norma.

A continuación, se presentan los resultados sobre el estudio de la AA de las NPs modificadas y sin modificar. Cabe señalar que para evaluar el desempeño de la AA se eligieron las NPs con un tiempo de reacción de 60 min, debido a que los resultados descritos anteriormente determinaron que en un tiempo de 60 min se logra un alto porcentaje de funcionalización de las NPs. En la Figura 30 se graficaron los resultados obtenidos del porcentaje de inhibición de crecimiento de las diferentes bacterias empleando NPs de TiO_2 y ZrO_2 modificadas y sin modificar con ambos ligandos orgánicos para fines comparativos. Las concentraciones de las NPs empleadas fueron de 200, 500, 800, 1100 y 1400 ppm y se evaluó un tiempo de contacto contra la bacteria *E. coli* de 24 h. Las Figuras 30 a-b muestran una tendencia general, en todas ellas se observa que la inhibición del crecimiento bacteriano incrementa a medida que aumenta la concentración de todas las NPs analizadas, este resultado nos sugiere que las NPs modificadas obtenidas en este proyecto tienen efecto biocida, además es consistente con la mayoría de estudios de AA realizados en diferentes tipos de NPs [21] [22] [44] [47] [67] [71].

Las gráficas de la Figura 30 a-b, muestran que las NPs B- ZrO_2 presentaron una mayor actividad con respecto a las NPs B- TiO_2 . La modificación de ambas NPs con AE y AL produjo un comportamiento diferente, en el caso específico de NPs de TiO_2 modificadas se observó un incremento en la AA, el efecto antimicrobiano fue mayor en las NPs modificadas con ácido láctico (TiO_2 -AL). El efecto de la modificación en las NPs ZrO_2 fue diferente, debido a que se observó una disminución de la AA, la disminución fue más evidente en aquellas NPs modificadas con ácido esteárico (ZrO_2 -AE), las cuales presentaron prácticamente la AA más baja a las concentraciones 500, 800, 1100 y 1400 ppm. En resumen, la modificación con AE no favoreció la AA en las NPs de ZrO_2 en cambio se favoreció ligeramente la AA para las NPs de TiO_2 , mientras que empleando el ligante AL para la modificación de las NPs se observa nuevamente una disminución de la AA para las NPs de ZrO_2 y un incremento significativo de la AA para las NPs de TiO_2 debido a que se alcanzó el 99 % de inhibición antimicrobiana a concentraciones desde 500 ppm. De acuerdo con los datos de la literatura, las NPs que logran inhibir arriba del 80 % pueden ser consideradas antimicrobianas, dentro de estas tenemos las NPs etiquetadas como: TiO_2 -AL, ZrO_2 -AL y B- ZrO_2 . El aumento de la AA de las NPs de TiO_2 modificadas con AL sugiere que la funcionalidad del AL (ácido carboxílico e hidroxilo) podría aumentar

la formación de especies reactivas de oxígeno, produciendo efectos nocivos sobre las paredes celulares de las bacterias, lo que genera un estado de estrés oxidativo en ellas, conduciendo a su muerte.

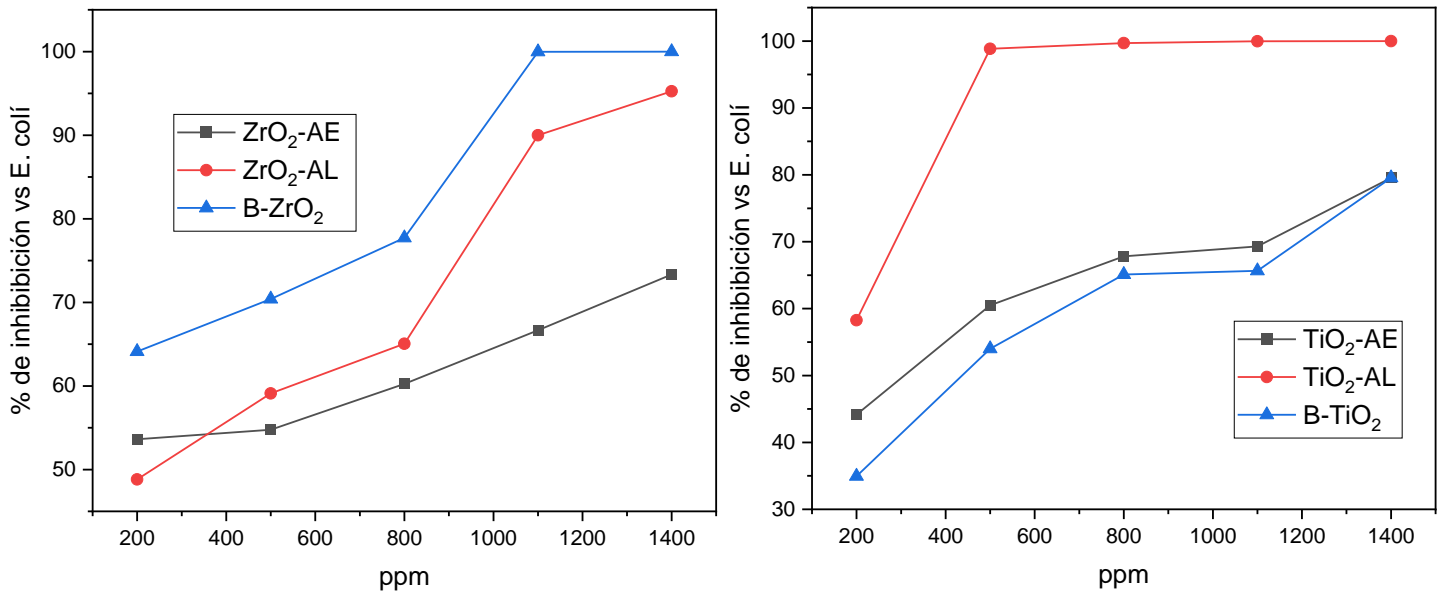


Figura 30. AA de las NPs de ZrO₂ y TiO₂ modificadas y sin modificar vs *E. coli*.

La modificación con AE no parece ser una buena alternativa para incrementar la AA de las NPs, esto se debe a que este ligante orgánico presenta en su estructura química, una cadena alifática que cubre la superficie de las NPs y evita las interacciones químicas con el agua, en consecuencia, no se favorece la liberación de iones del metal necesarios para la AA. Es importante señalar que el contenido alto del ligante AE en la superficie las NPs TiO₂ y ZrO₂ disminuye la propiedad antibacteriana, pero podría favorecer la dispersión en las resinas acrílicas base agua, que es uno de los objetivos del presente proyecto.

El estudio AA de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 también se realizó para la bacteria *Staphylococcus aureus* con un tiempo de exposición de 24 h, en la Figura 31 a-b se presentan las gráficas que relacionan el porcentaje de inhibición bacteriana vs la concentración de las NPs. Las concentraciones estudiadas para las NPs modificadas y sin modificar fueron 200, 500, 800, 1100 y 1400 ppm.

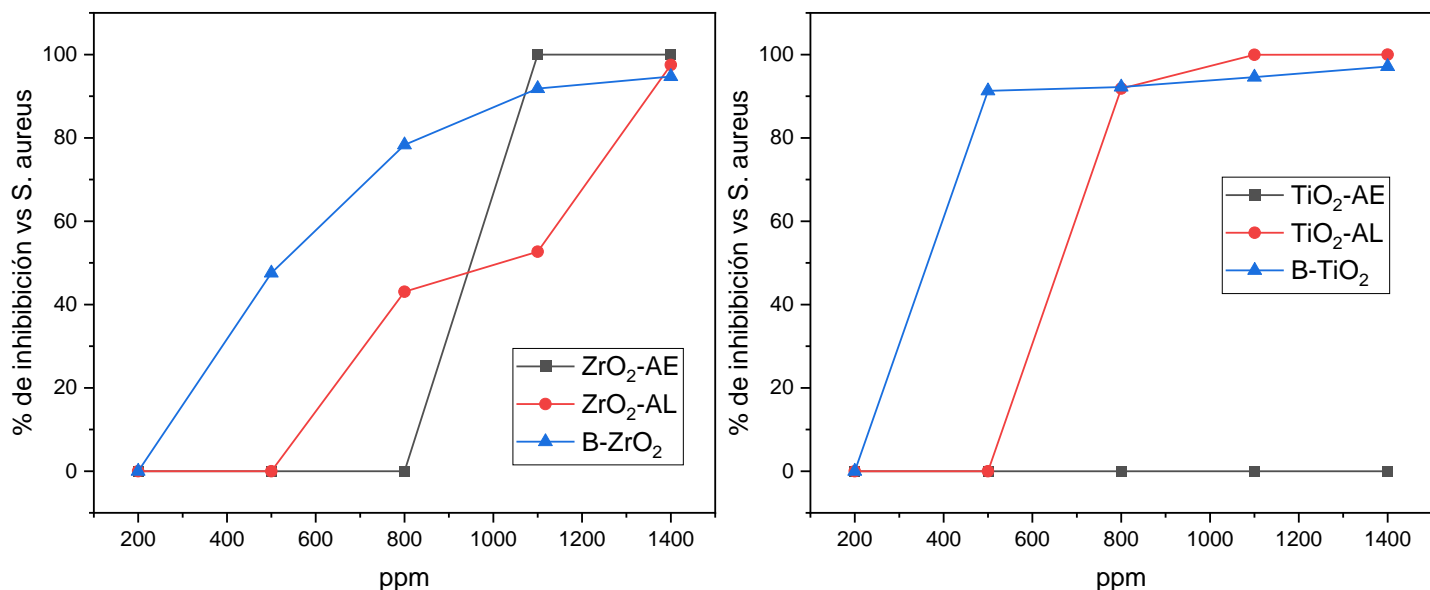


Figura 31. AA de las NPs de ZrO_2 y TiO_2 modificadas y sin modificar vs *S. aureus*.

En la gráfica de la Figura 31a, nuevamente es notorio como las NPs B- ZrO_2 exhiben una AA superior a concentraciones de 500 y 800 ppm con respecto a las NPs ZrO_2 -AE y ZrO_2 -AL, sin embargo, las NPs ZrO_2 -AE inhiben alrededor del 100 % de crecimiento de la bacteria *S. aureus* a concentraciones de 1000 y 1400 ppm. Este estudio sugiere que la modificación disminuye drásticamente la AA de las NPs modificadas con los diferentes ligandos orgánicos AL y AE a concentraciones de 500 y 800 ppm en comparación con las NPs B- ZrO_2 . En la gráfica de la Figura 31b se puede apreciar que únicamente las NPs de B- TiO_2 a las concentraciones de 500 ppm y 800 ppm lograron alcanzar más del 80 % de inhibición bacteriana contra la bacteria *S. aureus*, mientras que las NPs TiO_2 -AL a concentraciones de 1100-1400 ppm alcanzaron el 100 % de inhibición bacteriana. Por lo tanto, las NPs que se consideran antibacterianas son B- TiO_2 , TiO_2 -AL, B- ZrO_2 , ZrO_2 -AL, ZrO_2 -AE, es decir todas las NPs son eficientes con excepción de las NPs TiO_2 -AE. Sin embargo, es importante destacar que las NPs sin modificar (B- TiO_2 y B- ZrO_2) muestran una AA, contra la bacteria *S. aureus*, elevada en la mayoría de las concentraciones estudiadas. De acuerdo con los resultados de la Figura 31 a-b, no se puede asegurar que los ligantes AE y AL favorezcan la AA, por el contrario, se demuestra que para las NPs TiO_2 -AE la modificación fue contraproducente, esto se corrobora al comparar la AA de las NPs B- TiO_2 . Es evidente que usar directamente las NPs B- TiO_2 y B- ZrO_2 sería la manera más práctica y sencilla, debido a que se evitaría el proceso de modificación se disminuirían los costos, pero para evitar el problema de aglomeración de las NPs en nuestro proceso planteado, es necesario que las NPs sean modificadas superficialmente. Se ha reportado por Leire Goñi y col., películas compuestas de ácido poliláctico (PLA) y acetato de celulosa (AC) en donde incorporaron NPs de TiO_2 en diferentes porcentajes en peso desde 1 hasta 5 % (p/p). La AA de las películas compuestas fue estudiada contra las

bacterias *S. aureus* Gram (+) y *E. Coli* Gram (-) obteniendo una efectividad antimicrobiana por parte de los materiales sintetizados de hasta un 83 % por parte del nanocompuesto [67].

8.2 Análisis de resultados, parte experimental II. Formulación de los recubrimientos nanoestructurados

La formulación de los recubrimientos nanoestructurados se realizó mezclando la resina acrílica comercial base agua con una determinada cantidad de NPs dispersas en agua destilada, los porcentajes en peso de las NPs modificadas fueron 1, 2 y 4 % con respecto al peso de la resina acrílica comercial. En esta formulación la cantidad de agua destilada empleada no debe exceder el 30 % con respecto al peso de la pintura empleada, esto con el fin de conservar las propiedades de adherencia de la pintura original. Se evaluó la estabilidad en solución de las NPs modificadas y sin modificar mediante el análisis de potencial zeta (Pz). El medio dispersante fue agua destilada y mezcla de surfactante tergitol y agua destilada.

8.2.1 Análisis de potencial zeta (Pz)

Para comprobar el efecto que tiene la modificación superficial de las NPs de TiO_2 y ZrO_2 , las muestras fueron analizadas mediante la determinación del potencial zeta en agua destilada y mezclas de tergitol y agua destilada. Se emplearon 5 mg de las NPs, las cuales fueron sonicadas por 5 min en un baño de ultrasonido de frecuencia fija, en la Tabla 7 se presentan los valores obtenidos de la medición del potencial zeta de las diferentes NPs. También se presentan los resultados de las NPs B- ZrO_2 y B- TiO_2 (sin modificar) para fines comparativos.

Tabla 7. Resultados de potencial zeta de las NPs modificadas y sin modificar.

Muestras	H ₂ O Destilada (5mL)	H ₂ O + Tergitol (3mL + 2mL)	Tergitol (5mL)
B- TiO_2	-10.4 mV	-15.6 mV	-23.0 mV
B- ZrO_2	-21.1 mV	-2.4 mV	-20.8 mV
TiO_2 -AL	-19.1 mV	-8.4 mV	-11.0 mV
ZrO_2 -AL	-21.3 mV	-23.4 mV	-18.7 mV
TiO_2 -AE	-62.4 mV	-22.3 mV	-18.3 mV
ZrO_2 -AE	-60.1 mV	-22.8 mV	-18.1 mV

Todas las NPs estudiadas presentaron valores de potencial zeta negativos, la modificación con ligantes orgánicos no produce cambios de carga negativa a positiva de las NPs. A pesar de no llegar a valores de -30 mV las soluciones son estables y no forman aglomerados rápidamente, con excepción de las NPs B- ZrO_2 en el medio dispersante 3 mL H₂O + 2 mL Tergitol que presentó un valor de -2.4 mV. El análisis para cada sistema dispersante demuestra que el agua destilada es el mejor dispersante, las NPs ZrO_2 -AE y TiO_2 -AE presentaron valores más altos de -60.1 mV y -62.4 mV respectivamente, el resultado es el esperado debido a que estas NPs presentaron un tamaño de partícula menor respecto a las NPs sin modificar. En el sistema 3 mL H₂O + 2 mL Tergitol, las NPs ZrO_2 -AE, TiO_2 -AE y ZrO_2 -AL presentaron valores mayores a -20 mV lo que sugiere una buena dispersión. Para el sistema dispersante donde se usó 5 mL de tergitol las NPs B- ZrO_2 y B- TiO_2 (sin modificar) presentaron los mejores valores, superiores a -20 mV. El análisis general de los

resultados demuestra que el agua destilada es un medio favorable para la dispersión de las NPs modificadas. Además, el empleo del surfactante tergitol favorece la aglomeración en la mayoría de los casos estudiados (Tabla 7) ya que a valores de menores ± 10 mV conlleva a la floculación de las NPs. Se destaca que la modificación con AE y AL favorece la dispersión de las NPs, pero la mayor efectividad en la dispersión fue cuando se usó el ligante AE. Los resultados del potencial zeta se propone no usar surfactante tergitol en la formulación del recubrimiento nanoestructurado.

8.3 Análisis de resultados, parte experimental III. Aplicación sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304

En base a los resultados obtenidos del análisis del potencial zeta, las formulaciones de los recubrimientos se realizaron empleando las NPs modificadas superficialmente, la resina acrílica comercial a base de agua y agua destilada como medio para dispersión de las NPs. Para el desarrollo de este estudio se emplearon las NPs obtenidas a un tiempo de reacción (sonicación) de 60 min, los sustratos de acero inoxidable evaluados con los recubrimientos nanoestructurados fueron etiquetados para su correcta identificación con letras que indican el tipo de nanopartícula, la modificación y el porcentaje en peso de las NPs empleado. Por ejemplo, las NPs de TiO_2 modificadas con ácido láctico y formuladas con 1 %, fueron etiquetadas como TiO_2 -AL-1 %. Para una evaluación correcta y con fines comparativos algunos sustratos de acero fueron recubiertos con la resina acrílica comercial sin NPs y fueron etiquetados como blanco o control. En el presente trabajo de investigación se usaron NPs modificadas de TiO_2 y ZrO_2 con tamaño de partícula promedio de 11.76 a 28.16 nm, observando que con este tipo de NPs modificadas no se presentó aglomeración e incluso después de 15 días la formulación mantuvo sus propiedades de adherencia. Después de un mes de ser preparadas las formulaciones se logró observar pequeños precipitados, pero a pesar de eso la formulación aún presentaba adherencia a los sustratos de acero inoxidable.

8.3.1 Análisis de rugosidad (Ra)

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de la rugosidad de los sustratos recubiertos con las diferentes formulaciones en donde se destaca la medición de la rugosidad por área (Ra) y la altura máxima (Rz).

Tabla 8. Datos de perfilometría de los sustratos recubiertos con las diferentes formulaciones.

Muestras	Ra Altura media aritmética (μm)	Rz Altura maxima (μm)
Blanco	3.97	26
TiO_2 -AL-1%	9.25	49
TiO_2 -AE-1%	7.04	51
ZrO_2 -AL-1%	7.58	45.5
ZrO_2 -AE-1%	2.47	26.4
TiO_2 -AL-2%	4.22	48.3
TiO_2 -AE-2%	7.18	71.8
ZrO_2 -AL-2%	5.68	52

ZrO ₂ -AE-2%	4.8	55.6
TiO ₂ -AL-4%	8.24	43.5
TiO ₂ -AE-4%	6.41	103.7
ZrO ₂ -AL-4%	7.95	82.9
ZrO₂-AE-4%	23.48	131.9

El análisis mediante perfilometría óptica determinó algunos parámetros topográficos que complementados con la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido (ver sección 8.3.4) permitió lograr la caracterización completa de los sustratos de acero inoxidable con recubrimientos nanoestructurados. Los datos de la Tabla 8 determinaron que el sustrato denominado blanco, es decir que únicamente se recubrió con resina acrílica, presentó una rugosidad (**Ra**) de 3.97 μm y una altura máxima (**Rz**) de 26 μm . En general al analizar los resultados de las mediciones del perfil de cada uno de los sustratos estudiados, no se observa una tendencia clara en los valores de **Ra**, en general se observa que al incrementar el contenido de NPs en el recubrimiento acrílico, la rugosidad incrementa. En los valores de altura máxima la tendencia es más clara y se observó que al aumentar el contenido de NPs los valores de **Rz** incrementan. Las muestras ZrO₂-AE-1 % y ZrO₂-AE-4 % presentaron valores mínimos y máximos de todas las muestras con de **Ra** de 2.47 y 23.48 μm respectivamente, así como también los de **Rz**, donde para ZrO₂-AE-1 % es 26.4 y para ZrO₂-AE-4 % es de 131.9 μm . El análisis de los estudios de perfilometría sugiere que es posible incrementar los valores de rugosidad de un sustrato, empleando o adicionando en las formulaciones partículas de tamaño nanométrico, teniendo en cuenta que el efecto biocida y las características superficiales de los sustratos podrían influir en las propiedades anti bioincrustantes de los recubrimientos. Finalmente, se señala que la rugosidad de la superficie de los sustratos formada por la aplicación de recubrimientos nanoestructurados podría tener variaciones importantes debido a la técnica de aplicación empleada, ya que la técnica de brocha depende 100 % de la destreza humana, lo cual puede conducir a considerables errores analíticos, un método de aplicación automático podría disminuir estas variaciones.

Otra situación que es importante de resaltar es el aumento de la rugosidad la cual pudiera brindar un mayor carácter hidrofóbico o hidrofílico en los diferentes sustratos recubiertos, estas características superficiales están relacionadas con la resistencia a la adherencia de los sustratos recubiertos, lo cual se discutirá más adelante

8.3.2 Análisis del ángulo de contacto de los sustratos recubiertos

Se realizó el estudio de la mojabilidad de la superficie de los sustratos recubiertos con las diferentes formulaciones mediante la medición del ángulo de contacto, con el propósito de visualizar el efecto que tienen las NPs modificadas en las características superficiales del sustrato. En la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos de la medición del ángulo de contacto de los sustratos recubiertos, los valores de la tabla representan el promedio de tres mediciones realizadas a cada muestra. El ángulo de contacto del blanco fue de 71° lo cual demuestra que las NPs agregadas al recubrimiento nanoestructurado produjeron una modificación superficial en todas las muestras, observando que al incrementar el contenido de NPs en el recubrimiento existe un aumento en el ángulo de contacto, los valores más altos del ángulo de

contacto los presentaron las muestras ZrO_2 -AE-4 % y TiO_2 -AL-2 % con 89° y 91° respectivamente. Al analizar los valores del ángulo de contacto de las superficies con recubrimientos nanoestructurados con las NPs del mismo metal Ti o Zr y con el mismo porcentaje de contenido de NPs, se puede apreciar que los recubrimientos con NPs modificadas con AE presentan los mayores ángulos de contacto (ver muestras marcadas con diferentes colores). Por ejemplo, las muestras con recubrimientos nanoestructurados con TiO_2 -AL-1 % y TiO_2 -AE-1 %, presentaron valores de 78° y 80°, la tendencia es similar para las muestras con recubrimientos nanoestructurados con ZrO_2 -AL-1 % y ZrO_2 -AE-1 % ya que presentaron valores de 77° y 81°, solamente los recubrimientos nanoestructurados con 2 % de NPs no se cumple la tendencia.

En resumen, al ser incorporadas las NPs modificadas a la resina acrílica provoca un incremento del ángulo de contacto. Al respecto, Zhuanghua Yu y col, mostraron un aumento en el ángulo de contacto; en donde sintetizaron un recubrimiento acrílico, modificado con metacriloxipropiltriisopropoxidesilano (KH571) [88]. Las evidencias experimentales también sugieren que los nuevos recubrimientos nanoestructurados podrían funcionar contra las bacterias por dos mecanismos: un mecanismo químico (liberación de iones) y otro físico.

Tabla 9. Ángulo de contacto de los recubrimientos formulados. Sustratos AISI 304 (2x2 cm)

Muestras	Promedio, ángulo de contacto
Blanco	71°
TiO_2 -AL-1%	78°
TiO_2 -AE-1%	80°
ZrO_2 -AL-1%	77°
ZrO_2 -AE-1%	81°
TiO_2 -AL-2%	91°
TiO_2 -AE-2%	86°
ZrO_2 -AL-2%	87°
ZrO_2 -AE-2%	86°
TiO_2 -AL-4%	83°
TiO_2 -AE-4%	88°
ZrO_2 -AL-4%	84°
ZrO_2 -AE-4%	89°



8.3.3 Análisis de la adherencia de acorde a la norma ASTM D3359

Se realizaron las pruebas de adherencia bajo la norma ASTM D3359 para los sustratos AISI 304 (5x5cm) recubiertos con los recubrimientos acrílicos nanoestructurados, en la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos de adherencia. Todas las muestras presentaron la clasificación 5B con excepción de la muestra ZrO_2 -AE-4 % que presentó la 4B, es decir presentó un desprendimiento menor del 5 % del peso del recubrimiento.

Tabla 10. Datos de adhesión de sustratos recubiertos. AISI304 (5x5 cm).

Muestras	Clasificación
Blanco	5B
TiO_2 -AL-1%	5B
TiO_2 -AE-1%	5B
ZrO_2 -AL-1%	5B
ZrO_2 -AE-1%	5B
TiO_2 -AL-2%	5B
TiO_2 -AE-2%	5B
ZrO_2 -AL-2%	5B
ZrO_2 -AE-2%	5B
TiO_2 -AL-4%	5B
TiO_2 -AE-4%	5B
ZrO_2 -AL-4%	5B
ZrO_2 -AE-4%	4B

En las Figuras 32-33 se presentan algunas fotografías de las muestras analizadas de la Tabla 10, la Figura 32 corresponde a la muestra de $\text{TiO}_2\text{-AL-4}$ %, mientras que Figura 33 presenta la imagen de la muestra $\text{ZrO}_2\text{-AL}$ 4 %.



Figura 33. Prueba de adherencia ASTM D3359 de la muestra $\text{TiO}_2\text{-AL-4}$ %



Figura 32. Prueba de adherencia, ASTM D3359 de la muestra $\text{ZrO}_2\text{-AL-4}$ %

En las Figuras 32 y 33 se puede observar que en la parte derecha de cada imagen se muestra claramente el rayado que se produce con las cuchillas al realizar la prueba de adherencia y no se observó algún desprendimiento en los cuadros que formaron el rallado de las cuchillas, en la parte izquierda, la fotografía es de la muestra etiquetada como blanco.

El blanco presentó clasificación **5B** cuando el curado se realizó a una temperatura de 140°C , las resinas acrílicas base agua presentan buena adherencia a diferentes sustratos, la propiedad de adherencia puede disminuir al incorporar materiales inorgánicos y al aumentar la cantidad de agua presente en la resina original. Los resultados obtenidos en la evaluación de la propiedad de adherencia (Tabla 10) confirman que los recubrimientos acrílicos nanoestructurados presentan una buena adherencia, ya que no existe un desprendimiento mayor debido al rayado. La clasificación obtenida de acorde a la norma ASTM D3359 es

5B lo que confirma la excelente adherencia. Estos resultados obtenidos concuerdan con el aumento de la rugosidad previamente discutido, ya que, al haber un aumento de la rugosidad, se presenta una mayor adherencia por parte de los recubrimientos formulados. Es importante señalar que todos los sustratos analizados de la Tabla 10, que fueron curados a 140 °C, alcanzaron la clasificación 5B, cuando las muestras con 4 % se curan en el rango de temperaturas de 100-120 °C presentaron menor adherencia y su clasificación fue 3B y 4B.

8.3.4 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

La muestra de referencia o blanco y los sustratos recubiertos con las formulaciones del recubrimiento nanoestructurado con 4 % de NPs: ZrO₂-AE, TiO₂-AE, ZrO₂-AL y TiO₂-AL fueron analizados por SEM, el blanco fue seleccionado para fines comparativos, mientras que las muestras recubiertas con las formulaciones conteniendo 4 % de NPs fueron elegidas, debido a que a concentraciones altas de NPs es más probable observar los problemas de aglomeración de las NPs presentes en las muestras.

Los sustratos de acero de dimensiones 1x1 cm, fueron previamente recubiertos con oro-paladio durante 30 seg, el tiempo empleado fue tres veces mayor al normalmente empleado y solo con estas condiciones fue posible realizar el análisis de microscopía. En este estudio las claves de identificación de las muestras fue la siguiente ZrO₂-AE (M2), TiO₂-AE (M3), ZrO₂-AL (M4) y TiO₂-AL (M5).

La micrografía de la Figura 34 pertenece a la referencia o blanco, esté presentó una superficie rugosa continua, y algunas fisuras, las cuales fueron atribuidas al tratamiento previo para cubrir la superficie con oro-paladio, el mayor tiempo de exposición (30 seg.) degradó la superficie orgánica; o también pudiera atribuirse a cierta inestabilidad de la resina acrílica comercial sobre el sustrato de acero. En la micrografía no se observó alguna partícula presente en la formulación original de la resina acrílica.

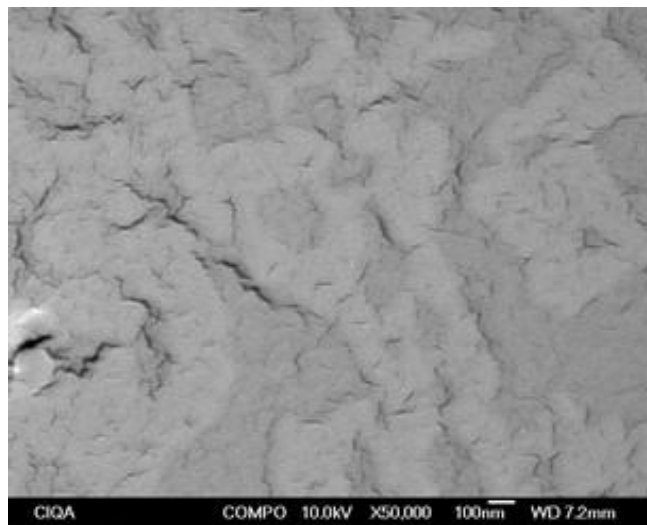


Figura 34. Micrografía de SEM de la muestra blanco.

La Figura 35 presenta la micrografía correspondiente a la muestra TiO₂-AE (M3), el análisis fue realizado a 100,000 aumentos, se observaron NPs de morfología esférica y con un diámetro de partícula promedio de 19 nm, el valor es ligeramente mayor al calculado en DRX (11.76 nm). También se observó la presencia de NPs esféricas de tamaño de 320 nm, que se formaron por la aglomeración de las NPs de TiO₂-

AE originales; en estas partículas aglomeradas, no se observó el tamaño de las subpartículas que la forman, lo que sugiere que la interacción entre las NPs es fuerte.

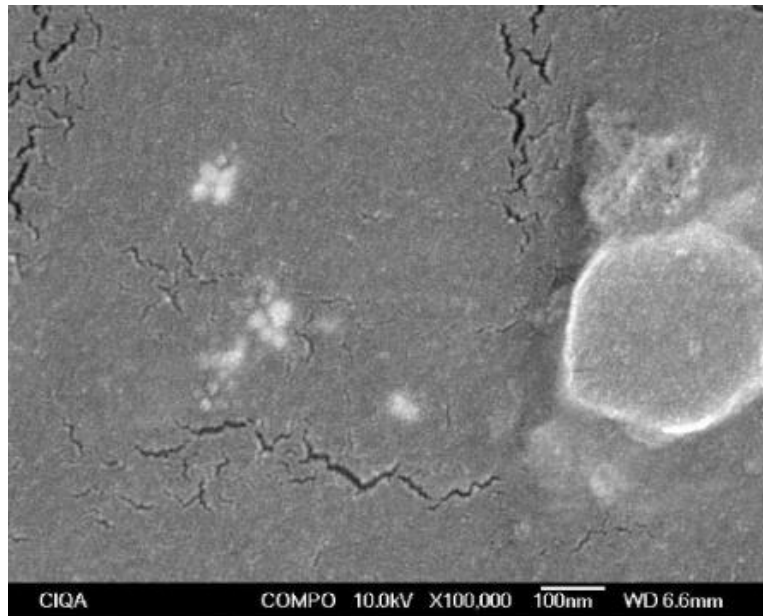


Figura 35. Micrografía de SEM de la muestra TiO₂ -AE-4 % (M3)

En la Figura 36 se presenta la micrografía correspondiente a la muestra TiO₂-AL (M5), en esta muestra también se observó la presencia de partículas esféricas sin aglomerar, de diámetro de partícula promedio de 24.0 nm, el tamaño es ligeramente mayor en comparación a las NPs originales (16.38 nm). En esta muestra se observaron varios aglomerados de morfología irregular que miden en su longitud mayor, de 1 a 2 micras y en un menor número se observan aglomerados de mayor tamaño (5 micras).



Figura 36. Micrografía de SEM de la muestra TiO₂ -AL-4 % (M5)

En la Figura 37 se presentan dos micrografías correspondientes a la muestra ZrO_2 -AE (M2), la micrografía a 50,000 aumentos muestra claramente la aglomeración de las NPs, de al menos 7 zonas blancas que son aglomerados de un tamaño promedio de aproximadamente 100 nm. La muestra M2 también presentó algunos aglomerados de tamaño micrométrico de forma irregular, el número de aglomerados de este tipo es menor a los observados en las muestras TiO_2 -AE (M3) y TiO_2 -AL (M5), en la Figura 37b se observa este tipo de aglomerados formado de subpartículas de diámetro de promedio aproximado de 15 nm.

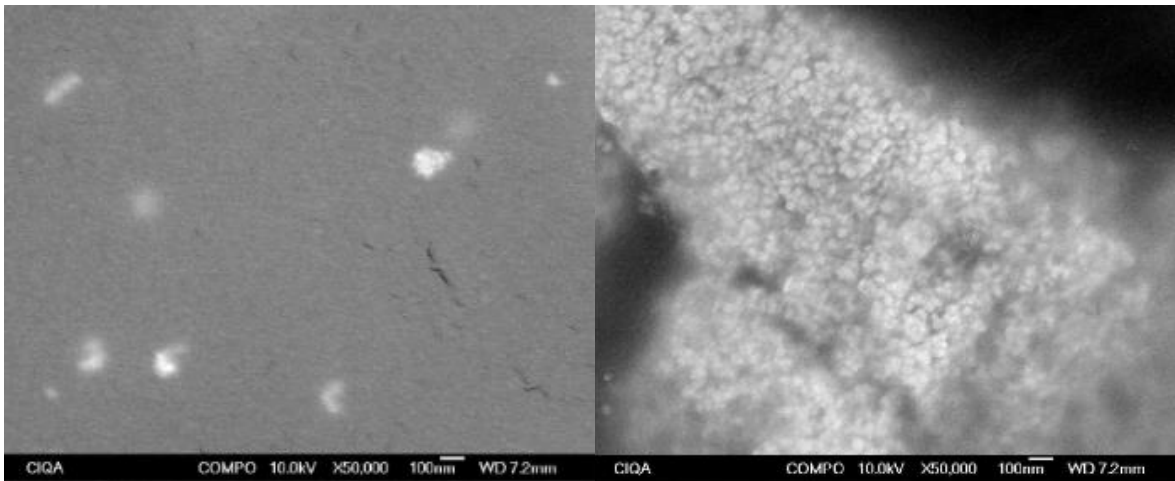


Figura 37. Micrografía de SEM de la muestra ZrO_2 -AE-4 % (M2)

En la Figura 38 se presenta la micrografía de la muestra ZrO_2 -AL (M4), en esta imagen obtenida a 10,000 aumentos se observa claramente la formación de aglomerados de tamaños aproximados de 100 nm. Es importante señalar que en esta muestra no se observaron aglomerados de mayor tamaño a los presentados en la Figura 37.

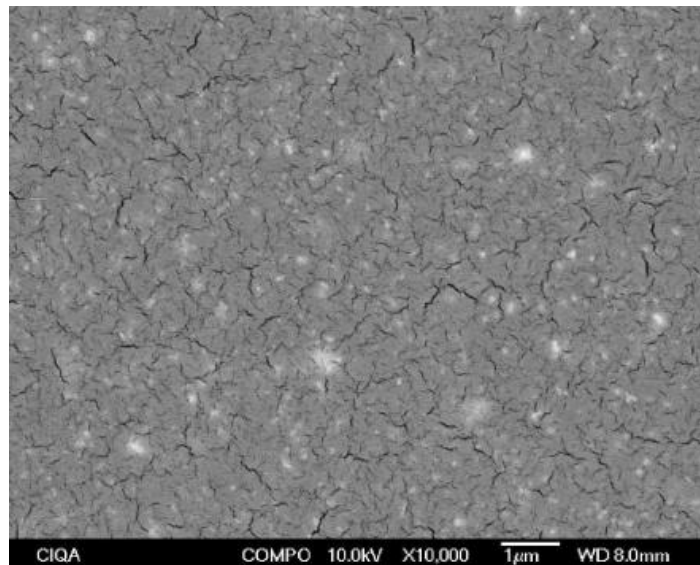


Figura 38. Micrografía de SEM de la muestra ZrO_2 -AL-4 % (M4)

La muestra M4 también fue analizada a mayor resolución (Figura 39), la micrografía a 90,000 aumentos, muestra aglomerados de menor tamaño a los observados en la Figura 36, no se observó el tamaño de las subpartículas de estos aglomerados, debido a que son difusos lo que sugiere que el tamaño de partícula es pequeño, esto sugiere una disminución del tamaño promedio de partícula original (19.52 nm).

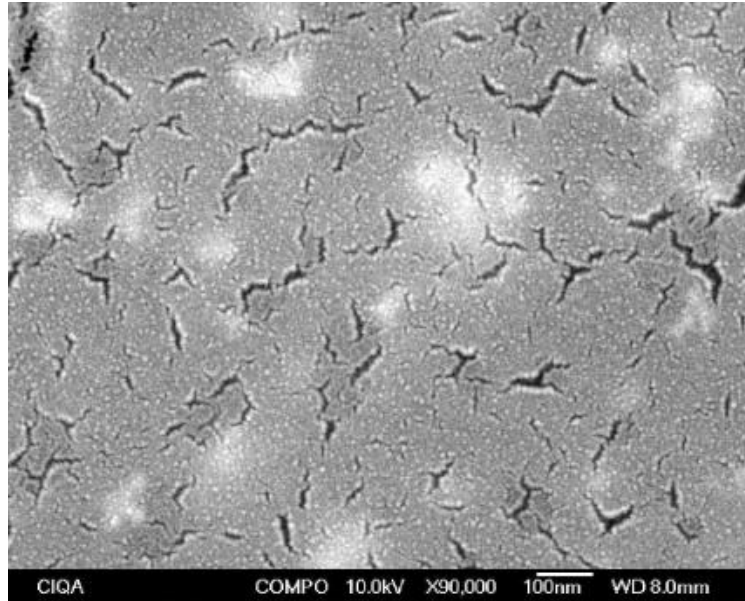


Figura 39. Micrografía de SEM de la muestra ZrO_2 -AL-4 % a 90,000 aumentos (M4)

Al comparar los resultados obtenidos en aquellas muestras que fueron modificadas con AL (TiO_2 -AL-4 % y ZrO_2 -AL-4 %) se observó que el ligante AL tiene diferentes comportamientos ya que en algunos casos forma aglomerados grandes y en otros no. Otra explicación podría ser debido al efecto del óxido metálico ZrO_2 , como explicamos anteriormente la muestra ZrO_2 -AE-4 % formó pocos precipitados de tamaño micrométrico, estos resultados sugieren que el óxido metálico ZrO_2 forma menos aglomerados y la combinación de ZrO_2 y AE fue la que presentó la mejor dispersión en las formulaciones estudiadas.

El análisis de SEM determinó algunas características de la superficie de los sustratos, sin embargo, no fue posible relacionar los resultados con los valores de rugosidad obtenidos (ver sección 8.3.1), esto se debe a que el número de micrografías en cada análisis es limitado y no refleja las características superficiales totales de los sustratos, se esperaba que la muestra M4 presentara el menor valor de rugosidad (No presentó aglomerados), pero la medición indicó que la muestra ZrO_2 -AE (M2) presentó el menor valor.

9. CONCLUSIONES

Se logro con éxito la modificación superficial de las NPs TiO_2 y ZrO_2 con los ligantes orgánicos AE y AL empleando ultrasonido de frecuencia fija, con sonda catenoidal a una amplitud de la onda del 50 % y con una energía de 750 W. El análisis por diferentes técnicas de caracterización determinó que los materiales sintetizados contienen óxidos metálicos y recubrimiento orgánico. A su vez cabe destacar que las NPs modificadas se pudieron incorporar con facilidad a la resina acrílica base agua, empleando porcentajes altos de hasta un 4 %. La aplicación de las formulaciones a diferentes sustratos también fue exitosa, pero esta se podría mejorar con estudios más detallados.

Mediante el análisis de DRX se observó que se obtuvo TiO_2 con una fase cristalina correspondiente a la anatasa y de estructura cristalina cúbica para el caso de las NPs de ZrO_2 . Mediante TGA se determinó el porcentaje del ligante orgánico presente en las superficies de las NPs modificadas con AE y AL y mediante FTIR se confirmó la presencia de los ligantes orgánicos en la superficie NPs. A su vez mediante XPS se pudo determinar la presencia de los átomos correspondientes a las NPs en este caso: Ti y Zr con la respectiva presencia del O_2 y sobre todo la confirmación de la presencia de C_2 en las NPs modificadas con los respectivos ácidos orgánicos. Concluyendo que las tres técnicas nos corroboran la modificación superficial de las NPs.

Mediante el potencial zeta fue posible visualizar y determinar la dispersión y estabilidad de las NPs modificadas, así como las respectivas NPs sin modificar; concluyendo que el agua destilada es el mejor medio dispersante para las mismas en la formulación con la resina acrílica.

Por otro lado, la aplicación de recubrimientos nanoestructurados en sustratos de acero inoxidable conduce a buena adherencia de acorde a la norma ASTM D3359, así como un incremento considerable del ángulo de contacto y en la rugosidad, lo que conlleva a un incremento en el carácter hidrofóbico de los recubrimientos nanoestructurados en comparación al recubrimiento de resina acrílica pura. Por último, el análisis de SEM determinó algunas características superficiales de los sustratos recubiertos, se determinó aglomeración en las muestras con 4 % excepto en la muestra formulada con ZrO_2 y AL.

Finalmente se concluye que el estudio de la AA de las NPs modificadas y sin modificar vs las bacterias *E. coli* Gram (-) y *S. aureus* Gram (+) determinó que las NPs tienen una mayor efectividad antimicrobiana contra la bacteria *S. aureus*, con concentraciones a partir de 800 ppm para obtener resultados mayores o igual a un 80 % de efectividad. Por otro lado se concluye que el estudio de la AA contra la bacteria *E.coli* solamente tres NPs: TiO_2 -AL, ZrO_2 -AL y B- ZrO_2 demostraron tener una efectividad del 80 % a una concentración mayor a 1100 ppm. Por lo tanto, se concluye que la modificación superficial de las NPs TiO_2 y ZrO_2 puede tener efectos positivos y negativos en la AA, ya que en algunos casos la AA aumenta y en otros casos disminuye; por ejemplo: el mayor efecto negativo se observó contra la bacteria *S. aureus*.

10. TRABAJO A FUTURO

Estudiar otros métodos de limpieza de los sustratos de acero inoxidable con la finalidad de estudiar los efectos que esta tendría, además de avanzar más rápido en la investigación.

Estudiar la funcionalización de NPs con ligantes orgánicos que presenten en su estructura más de un grupo funcional, por ejemplo, aminoácidos.

Estudiar otro tipo de NPs con la finalidad de obtener superficies super hidrofóbicas

11. REFERENCIAS

- [1] Annex 26 resolution mepc.207(62) 2011 “Guidelines for the control and management of ships biofouling to minimize the transfer of invasive aquatic species”. (2011).
- [2] Yebra, D. M., Kiil, S., & Dam-Johansen, K. (2004). Antifouling technology - Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. In *Progress in Organic Coatings* (Vol. 50, Issue 2, pp. 75–104). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>
- [3] Videla, H.A. (1996). *Manual of Biocorrosion* (1st ed.). Routledge. <https://doi.org/10.1201/9780203748190>
- [4] Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C., & Wood, R. J. K. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 3642–3652. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.129>
- [5] Beech, I., Sunner, J., & Hiraoka, K. (2005). Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes. *International Microbiology : The Official Journal of the Spanish Society for Microbiology*, 8, 157–168.
- [6] Neoh, K. G., & Kang, E. T. (2011). Combating bacterial colonization on metals via polymer coatings: Relevance to marine and medical applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(8), 2808–2819. <https://doi.org/10.1021/am200646t>
- [7] Maan, A. M. C., Hofman, A. H., de Vos, W. M., & Kamperman, M. (2020). Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. In *Advanced Functional Materials* (Vol. 30, Issue 32). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000936>
- [8] Lejars, M., Margailan, A., & Bressy, C. (2012). Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 8, pp. 4347–4390). <https://doi.org/10.1021/cr200350v>
- [9] Chapa Villalba, J. (2014). *Las resinas acrílicas en dispersión acuosa: alternativas de uso de un material pictórico artístico* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [10] Silverman, H. G., & Roberto, F. F. (2007). Understanding marine mussel adhesion. In *Marine Biotechnology* (Vol. 9, Issue 6, pp. 661–681). <https://doi.org/10.1007/s10126-007-9053-x>
- [11] Jain, A., & Bhosle, N. B. (2009). Biochemical composition of the marine conditioning film: Implications for bacterial adhesion. *Biofouling*, 25(1), 13–19. <https://doi.org/10.1080/08927010802411969>

- [12] Lee, W., Ahn, C. H., Hong, S., Kim, S., Lee, S., Baek, Y., & Yoon, J. (2010). Evaluation of surface properties of reverse osmosis membranes on the initial biofouling stages under no filtration condition. *Journal of Membrane Science*, 351(1–2), 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.035>
- [13] Shimeta, J., Cutajar, J., Watson, M. G., & Vlamis, T. (2012). Influences of biofilm-associated ciliates on the settlement of marine invertebrate larvae. *Marine Ecology Progress Series*, 449, 1–12. <https://www.int-res.com/abstracts/meps/v449/p1-12/>
- [14] Callow, M. E., & Callow, J. A. (2002). Marine biofouling: a sticky problem. *Biologist*, 49(1), 1-5.
- [15] Jin, H., Tian, L., Bing, W., Zhao, J., & Ren, L. (2022). Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future. In *Progress in Materials Science* (Vol. 124). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100889>
- [16] Li, Z., Liu, P., Chen, S., Liu, X., Yu, Y., Li, T., Wan, Y., Tang, N., Liu, Y., & Gu, Y. (2023). Bioinspired marine antifouling coatings: Antifouling mechanisms, design strategies and application feasibility studies. *European Polymer Journal*, 111997. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111997>
- [17] Francis, L. F., & Roberts, C. C. (2016). Dispersion and Solution Processes. In *Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers* (pp. 415–512). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385132-1.00006-9>
- [18] Ching, Y. C., Udenni Gunathilake, T. M. S., Ching, K. Y., Chuah, C. H., Sandu, V., Singh, R., & Liou, N. S. (2018). Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites. In *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (pp. 407–426). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00018-0>
- [19] Callister William D. Introducción a la ciencia de la ingeniería de los materiales, volumen 1. Barcelona. Reverte, 2002.
- [20] Alonso. Felipe. J. V. (2011). “Evaluación de efectos de biocidas contenidos en recubrimientos “antifouling “(AF coatings) en ecosistemas marinos”. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS.
- [21] Sun. M-feng, Wang T., Wu, L. guang, & Wang, Y. xing. (2021). Enhancing the permeation and antifouling performance of PVDF hybrid membranes by incorporating Co–Fe hydroxide nanoparticles in reverse microemulsion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106556>
- [22] Calabrese, C., la Parola, V., Testa, M. L., & Liotta, L. F. (2022). Antifouling and antimicrobial activity of Ag, Cu and Fe nanoparticles supported on silica and titania. In *Inorganica Chimica Acta* (Vol. 529). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120636>
- [23] Ysiwata Rivera, A. P. (2018). “DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS A BASE DE UNA RESINA ACRÍLICA CON GRAFENO, NITRURO DE BORO Y ÓXIDO DE TITANIO PARA SU APLICACIÓN EN AMBIENTES MARINOS” (MTP). Centro de Investigación en Química Aplicada.
- [24] Chan V. S. Nanomedicine: an unresolved regulatory issue. *Regul. Toxicol. Pharm.* 2006, 46, 218–224

- [25] Magdolenova, Z.; Collins, A.; Kumar, A.; Dhawan, A.; Stone, V.; Dusinska, M. Mechanisms of genotoxicity. A review of in vitro and in vivo studies with engineered nanoparticles. *Nanotoxicology* 2014, 8, 233–278.
- [26] da Róz, A. L., Leite, F. de L., Ferreira, M., & Oliveira Junior, O. N. de. (2015). *Nanoestructuras: principios y aplicaciones*. Elsevier. ISBN: 9788535280890
- [27] Ding, D., Hou, Q., Su, Y., Li, Q., Liu, L., Jing, J., Lin, B., & Chen, Y. (2019). g-C₃N₄/TiO₂ hybrid film on the metal surface, a cheap and efficient sunlight active photoelectrochemical anticorrosion coating. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(13), 12710–12717. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01635-z>
- [28] Prieto. Mahaney. O. O (12 de mayo 2015). “Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV)”. Emajada de Japón en Bolivia. https://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto.html
- [29] Pineda, F., Vargas, E., Martínez, C., Sancy, M., Rabagliati, F., Pavez, J., Páez, M. (2008) Recubrimientos de zirconia dopados con nanopartículas para la protección de acero inoxidable. Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.
- [30] Nouri, E., Shahmiri, M., Rezaie, H., Talayian, F., (2011). Investigation of structural evolution and electrochemical behavior of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process. *Surface & Coatings Technology*, 205(2011), 5109-5115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.024>
- [31] Andrade-Guel, M. L., Cabello-Alvarado, C. J., & Ávila-Orta, C. A. (2019). Dióxido de zirconio: alternativas de síntesis y aplicaciones biomédicas. *CienciaUAT*, 14(1), 18. <https://doi.org/10.29059/cienciauat.v14i1.1152>
- [32] Ohayon E, Gedanken A. The application of ultrasound radiation to the synthesis of nanocrystalline metal oxide in a non-aqueous solvent. *Ultrason Sonochem.* 2010 Jan;17(1):173-8. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.05.015. Epub 2009 May 22. PMID: 19524476.
- [33] Sánchez, T., Velasco Rodríguez, V., & Duart, J. M. M. (2005).. *Introducción Física para todos Nanociencia y Nanotecnología: la Tecnología Fundamental del siglo XXI*.
- [34] Batool, M., Allwin Joseph, L., Joel Abraham, J., Isaac Emmanuel, J., & Prince Joshua, J. (2023). Structural and biological effects of rutile (α -TiO₂) nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.578>
- [35] Ahmed, W., & Iqbal, J. (2022). Mn doped ZrO₂ nanoparticles: An optically tuned photocatalyst with superior structural, magnetic and dielectric characteristics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110285>
- [36] Nikam, A., Pagar, T., Ghotekar, S., Pagar, K., & Pansambal, S. (2019). A review on plant extract mediated green synthesis of zirconia nanoparticles and their miscellaneous applications. *Journal of chemical reviews*, 1(3), 154-163.

- [37] Chau, T. P., Kandasamy, S., Chinnathambi, A. et al. Synthesis of zirconia nanoparticles using *Laurus nobilis* for use as an antimicrobial agent. *Appl Nanosci* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02041-w>
- [38] Sagadevan, S., Imteyaz, S., Murugan, B., Anita Lett, J., Sridewi, N., Weldegebrerial, G. K., Fatimah, I., & Oh, W. C. (2022). A comprehensive review on green synthesis of titanium dioxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. In *Green Processing and Synthesis* (Vol. 11, Issue 1, pp. 44–63). De Gruyter Open Ltd. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0005>
- [39] Galeano, L., Navio, J. A., Restrepo, G., & Marín, J. (2012). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Información Tecnológica*, 24, 81–92. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000500010>
- [40] Wang, F., Pan, K., Wei, S., Ren, Y., Zhu, H., Wu, H. H., & Zhang, Q. (2021). Solvothermal preparation and characterization of ordered-mesoporous $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ composites for photocatalytic degradation of organic dyes. *Ceramics International*, 47(6), 7632–7641. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.104>
- [41] de-Jong, K. P. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH
- [42] Saravanan, S., & Dubey, R. S. (2021). Optical and morphological studies of TiO_2 nanoparticles prepared by sol-gel method. *Materials Today: Proceedings*, 47, 1811–1814. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.207>
- [43] Qin, H., Guo, W., Liu, J., & Xiao, H. (2019). Size-controlled synthesis of spherical ZrO_2 nanoparticles by reverse micelles-mediated sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(13), 3821–3829. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.035>
- [44] Wen, S., Wang, P., & Wang, L. (2021). Preparation and antifouling performance evaluation of fluorine-containing amphiphilic silica nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125823>
- [45] Wang, X., Li, S., Chen, P., Li, F., Hu, X., & Hua, T. (2022). Photocatalytic and antifouling properties of TiO_2 -based photocatalytic membranes. In *Materials Today Chemistry* (Vol. 23). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100650>
- [46] Monsef, K., Homayoonfal, M., & Davar, F. (2018). Coating carboxylic and sulfate functional groups on ZrO_2 nanoparticles: Antifouling enhancement of nanocomposite membranes during water treatment. *Reactive and Functional Polymers*, 131, 299–314. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.08.003>
- [47] Wang, J., Liang, M. F., Pan, Y., Sun, S., Shen, T., Wei, X., Zhu, Y., Liu, J., & Huang, Q. (2022). Control of surface composition and microstructure of nano super-hydrophilic $\text{TiO}_2\text{-CuO}_y$ coatings through reactive sputtering to improve antibacterial ability, corrosion resistance, and biocompatibility. *Applied Surface Science*, 578. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151893>
- [48] Nguyen, D. T., & Kim, K. S. (2014). Functionalization of magnetic nanoparticles for biomedical applications. In *Korean Journal of Chemical Engineering* (Vol. 31, Issue 8, pp. 1289–1305). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0156-6>

- [49] Upadhyay, K., Tamrakar, R. K., Thomas, S., & Kumar, M. (2023). Surface functionalized nanoparticles: A boon to biomedical science. In *Chemico-Biological Interactions* (Vol. 380). Elsevier Ireland Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2023.110537>
- [50] Arlas, B. F. et al. Influence of Hard Segment Content and Nature on Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composites. *Compos. Sci. Technol.* 71, 1030–1038 (2011).
- [51] Aldana, J., Lavelle, N., Wang, Y., & Peng, X. (2005). *Size-Dependent Dissociation pH of Thiolate Ligands from Cadmium Chalcogenide Nanocrystals*. <https://doi.org/10.1021/ja04700>
- [52] Erathodiyil, N., & Ying, J. Y. (2011). Functionalization of inorganic nanoparticles for bioimaging applications. In *Accounts of Chemical Research* (Vol. 44, Issue 10, pp. 925–935). <https://doi.org/10.1021/ar2000327>
- [53] Ahmad, A., Sabir, A., Iqbal, S. S., Felemban, B. F., Riaz, T., Bahadar, A., Hossain, N., Khan, R. U., & Inam, F. (2022). Novel antibacterial polyurethane and cellulose acetate mixed matrix membrane modified with functionalized TiO₂ nanoparticles for water treatment applications. *Chemosphere*, 301. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134711>
- [54] Aati, S., Shrestha, B., & Fawzy, A. (2022). Cytotoxicity and antimicrobial efficiency of ZrO₂ nanoparticles reinforced 3D printed resins. *Dental Materials*, 38(8), 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.06.030>
- [55] Kentish, S. y Ashokkumar, M. (2011). The physical and chemical effects of ultrasound. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 1-13. London: Springer. Food Engineering Series.
- [56] Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 1-13. London: Springer. Food Engineering Series.
- [57] Awad, T. S. et al. (2012). Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, 48, 410-427.
- [58] De Gennaro, L. et al. (1999). The use of ultrasound in food technology I: Inactivation of peroxidase by thermosonication. *Journal of Food Engineering*, 39, 401-407.
- [59] Pokhrel, N., Vabbina, P. K. y Pala, N. (2016). Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 104-128.
- [60] Suslick, K. (1990) Sonochemistry. *Science*, 247, 1439–1445.
- [61] Mason, T.J. y Vinatoru, M. (2017). Ultrasonically assisted extraction in food processing and the challenges of integrating ultrasound into the food industry. In: Villamiel, M et al. (Eds.). *Ultrasound in Food Processing. Recent advances*, pp. 329-353. Wiley Blackwell, Chichester, UK.
- [62] Yao C, Zhang L, Wang J, He Y, Xin J, Wang S, Xu H, Zhang Z (2016) Gold nanoparticle mediated phototherapy for cancer. *J Nanomater* 2016
- [63] Wang L, Hu C, Shao L (2017) The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *Int J Nanomed* 12:1227

- [64] Formaggio, D. M. D., de Oliveira Neto, X. A., Rodrigues, L. D. A., de Andrade, V. M., Nunes, B. C., Lopes-Ferreira, M., Ferreira, F. G., Wachesk, C. C., Camargo, E. R., Conceição, K., & Tada, D. B. (2019). In vivo toxicity and antimicrobial activity of AuPt bimetallic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 21(11). <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4683-2>
- [65] Hermida. Montero. L. A, Pariona. Mendoza. N. (01 de octubre 2020). "NANOPARTÍCULAS: UNA ALTERNATIVA CONTRA HONGOS FITOPATÓGENOS". Portal comunicación Veracruzana. <https://elportal.mx/princ/nanoparticulas-una-alternativa-contrahongos-fitopatogenos/>
- [66] Molaei, M., Fattah-alhosseini, A., Nouri, M., Mahmoodi, P., Navard, S. H., & Nourian, A. (2022). Enhancing cytocompatibility, antibacterial activity and corrosion resistance of PEO coatings on titanium using incorporated ZrO₂ nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, 30. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101967>
- [67] Goñi-Ciaurriz, L., & Vélaz, I. (2022). Antibacterial and degradable properties of β-cyclodextrin-TiO₂ cellulose acetate and polylactic acid bionanocomposites for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 216, 347–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.202>
- [68] Agrawal, G., Negi, Y. S., Pradhan, S., Dash, M., & Samal, S. K. (2017). Wettability and contact angle of polymeric biomaterials. In *Characterization of Polymeric Biomaterials* (pp. 57–81). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00003-0>
- [69] Davarikia, Y., Aroujalian, A., & Salimi, P. (2022). Immobilization of TiO₂ nanoparticles on PES substrate via dopamine and poly (vinyl alcohol) for long-term oil/water purification. *Process Safety and Environmental Protection*, 166, 656–668. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.08.067>
- [70] Chen, X., Huang, G., An, C., Feng, R., Wu, Y., & Huang, C. (2022). Superwetting polyethersulfone membrane functionalized with ZrO₂ nanoparticles for polycyclic aromatic hydrocarbon removal. *Journal of Materials Science and Technology*, 98, 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.063>
- [71] Selim, M. S., El-Safty, S. A., El-Sockary, M. A., Hashem, A. I., Elenien, O. M. A., EL-Saeed, A. M., & Fatthallah, N. A. (2016). Smart photo-induced silicone/TiO₂ nanocomposites with dominant [110] exposed surfaces for self-cleaning foul-release coatings of ship hulls. *Materials and Design*, 101, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.124>
- [72] Anandhi, S., Edward, M. L., & Jaisankar, V. (2020). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of polyindole/ZrO₂ nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 40, S93–S101. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.068>
- [73] Salahuddin, N., Gaber, M., Elneanaey, S., Snowdon, M. R., & Abdelwahab, M. A. (2021). Co-delivery of norfloxacin and tenoxicam in Ag-TiO₂/poly(lactic acid) nanohybrid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 180, 771–781. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.033>
- [74] De, D., De, E., Yarazett, I., & Castillo, H. (2013). "Mejoramiento de las propiedades mecánicas de un polipropileno cargado con nanopartículas de bentonita modificadas con ácido esteárico". M.C en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

- [75] Uzcátegui Flores, J. M. (2019). "Síntesis de resinas acrílicas conteniendo monómeros bio-basados y su evaluación como recubrimiento individual y sistema dual con resina alquídica" (MTP). Centro de Investigación en Química Aplicada
- [76] Siddique, M. N., Ahmed, A., & Tripathi, P. (2018). Electric transport and enhanced dielectric permittivity in pure and Al doped NiO nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 516–529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.114>
- [77] *Norma JIS Z 2801*. (n.d.).
- [78] Chaudhary, S., Umar, A., & Mehta, S. K. (2016). Selenium nanomaterials: An overview of recent developments in synthesis, properties and potential applications. In *Progress in Materials Science* (Vol. 83, pp. 270–329). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.001>
- [79] Zhang, L., Chen, L., Wan, H., Chen, J., & Zhou, H. (2011). Synthesis and tribological properties of stearic acid-modified anatase (TiO₂) nanoparticles. *Tribology Letters*, 41(2), 409–416. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9724-z>
- [80] Zhou H, Chen R, Liu Q, Liu J, Yu J, Wang C, Zhang M, Liu P and Wang J 2019 Fabrication of ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy *Chemical Engineering Journal* 368 261-272
- [81] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978
- [82] Pradhan, S., Hedberg, J., Blomberg, E. et al. Effect of sonication on particle dispersion, administered dose and metal release of non-functionalized, non-inert metal nanoparticles. *J Nanopart Res* 18, 285 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3597-5>.
- [83] Nguyen, T. C., Dao, P. H., Vu, Q. T., Nguyen, A. H., Nguyen, X. T., Ly, T. N. L., Tran, T. K. N., & Thai, H. (2022). Assessment of characteristics and weather stability of acrylic coating containing surface modified zirconia nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 163. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106675>
- [84] Reddy, B. M., Sreekanth, P. M., Yamada, Y., Xu, Q., & Kobayashi, T. (2002). Surface characterization of sulfate, molybdate, and tungstate promoted TiO₂-ZrO₂ solid acid catalysts by XPS and other techniques. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 228).
- [85] Fu-Qiang Hu; Sai-Ping Jiang; Yong-Zhong Du; Hong Yuan; Yi-Qing Ye; Su Zeng (2005). *Preparation and characterization of stearic acid nanostructured lipid carriers by solvent diffusion method in an aqueous system.*, 45(3-4), 167–173. doi:10.1016/j.colsurfb.2005.08.005
- [86] Kelidari, H.R.; Saeedi, M.; Akbari, J.; Morteza-Semnani, K.; Gill, P.; Valizadeh, H.; Nokhodchi, A. (2015). *Formulation optimization and in vitro skin penetration of spironolactone loaded solid lipid nanoparticles. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 128(), 473–479. doi:10.1016/j.colsurfb.2015.02.046
- [87] Xie, B., Li, C., Chen, J., & Wang, N. (2020). Exfoliated 2D hexagonal boron nitride nanosheet stabilized stearic acid as composite phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 204, 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.004>

- [88] Yu, Z., Yan, Z., Zhang, F., Wang, J., Shao, Q., Murugadoss, V., Alhadhrami, A., Mersal, G. A. M., Ibrahim, M. M., El-Bahy, Z. M., Li, Y., Huang, M., & Guo, Z. (2022). Waterborne acrylic resin co-modified by itaconic acid and γ -methacryloxypropyl triisopropoxidesilane for improved mechanical properties, thermal stability, and corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, 168. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106875>
- [89] Li, W., Zhang, C., Chi, H., Li, L., Lan, T., Han, P., Chen, H., & Qin, Y. (2017). Development of antimicrobial packaging film made from poly(lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles. *Molecules*, 22(7). <https://doi.org/10.3390/molecules22071170>
- [90] Niu, S., Yu, H., Zhao, S., Zhang, X., Li, X., Han, K., Lu, C., & Wang, Y. (2019). Apparent kinetic and thermodynamic calculation for thermal degradation of stearic acid and its esterification derivants through thermogravimetric analysis. *Renewable Energy*, 133, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.045>
- [91] Kumar, S., & Randhawa, J. K. (2015). Solid lipid nanoparticles of stearic acid for the drug delivery of paliperidone. *RSC Advances*, 5(84), 68743–68750. <https://doi.org/10.1039/c5ra10642g>
- [92] Bae, J. hun, Do, S. bin, Cho, S. ho, Lee, K. min, Lee, S. E., & Kim, T. O. (2022). TiO₂ treatment using ultrasonication for bubble cavitation generation and efficiency assessment of a dye-sensitized solar cell. *Ultrasonics Sonochemistry*, 83. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105933>
- [93] Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Yan, J., Fan, Z., Li, C., Wu, J., & Wada, Y. (2005). Size-controlled synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles by carboxylic acid group-containing organics. *Materials Chemistry and Physics*, 92(2–3), 595–599. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.007>
- [94] Mumbach, G. D., Alves, J. L. F., da Silva, J. C. G., Domenico, M. di, Marangoni, C., Machado, R. A. F., & Bolzan, A. (2022). Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. *Renewable Energy*, 191, 238–250. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.159>