

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre placas de ABS y evaluación de su actividad antimicrobial

PRESENTADA POR:

José Antonio Avila Alfaro.

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Tecnología de Polímeros.

ASESOR:

Dr. Luis Francisco Ramos del Valle

CO-ASESOR:

Dr. Saúl Sánchez Valdés.

Saltillo, Coahuila

Agosto 2010.

Dedicatoria

A mis padres:

Ma. Teresa Alfaro y Antonio G. Avila

A mis hermanos y amigos

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada y a su Director Juan Méndez Nonell por permitirme la realización de éste trabajo de tesis.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo a través del Programa de Posgrado de CIQA con la beca no. 276096, así como la beca mixta asignada para la estancia de investigación en la Universidad de Texas en Austin.

A mis asesores Dr. Luis Francisco Ramos del Valle y Dr. Saúl Sánchez Valdés por todo su apoyo durante mi proyecto de investigación.

Al Dr. Donald Paul, por el apoyo brindado durante la estancia de investigación en la Universidad de Texas en Austin.

A mis sinodales de tesis: Dr. Darío Bueno, Dr. Ramón Días de León y Dr. Guillermo Martínez.

Al L.C.Q. Luis Enrique Reyes Vielma por darme un lugar en su laboratorio de caracterización química en momentos en que el laboratorio del departamento de transformación de polímeros estaba en construcción.

A los técnicos de CIQA que contribuyeron a la realización de este trabajo:

- Lic. Hilda Prado, por el apoyo en la realización de las pruebas mecánicas.
- M.C. Rosario Rangel, por el apoyo en los análisis de espectroscopia FTIR.
- L.C.Q. Alejandro Espinosa, por el apoyo en los análisis de absorción atómica y su gran disposición por ayudarme a resolver problemas técnicos.
- Q.F.B. Noemí Cantú, por su ayuda en la determinación del contenido de acrilonitrilo en las resinas de ABS.
- T.L.Q. Marcelina Sánchez, por facilitarme el trabajo en el laboratorio.
- M.C. Anabel Ochoa, M.P. José Ángel Sánchez , L.C.Q. Javier Borjas, L.C.Q. Sandra Ramos

Al Dr. Arturo Ponce y la M.C. María Luisa López por los análisis de microscopia de transmisión electrónica y de barrido electrónico, respectivamente.

A mis amigos que incondicionalmente me apoyaron durante mi estancia en CIQA: Nidia Fuentes, Yeraldin Olivares, Arxel de León, Claude St Thomas, David Sida, María Guadalupe Rodríguez, Angel Montes, Diego A. Hernández, Omar García y Marisol González.

A mis padres porque siempre me dieron esperanza y amor incondicional.

Y por último y no menos importante a Lidia Lara por su amor y comprensión.

INDICE

INDICE	i
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS iz	X
RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	2
II. ANTECEDENTES	4
2.1. Nanopartículas de Plata	4
2.1.1. Nanociencia y Nanotecnología	4
2.1.2. Nanopartículas y Coloides	5
2.1.3. Historia de las Nanopartículas metálicas	6
2.1.4. Propiedades ópticas de las nanopartículas de plata	7
2.1.5. Síntesis de Nanopartículas de Plata	8
2.2. Sonoquímica	2
2.2.1 Sonido	3
2.2.2. Ultrasonido14	4
2.2.3. El fenómeno de la cavitación1	5
2.2.4. La teoría del punto caliente17	7
2.2.5 Cavitación en sistemas líquido – sólido18	8
2.3. Síntesis Sonoquímica de Nanopartículas de Plata	9
2.3.1. Efectos importantes del ultrasonido19	9
2.3.2. Formación sonoquímica de nanopartículas de plata en medios acuosos20	0
2.3.3. Deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre superficies planas22	2
2.4. Propiedades antimicrobiales de la plata	3
2.4.1. Datos interesantes sobre la plata2.	3
2.4.2. Efecto bactericida de los iones Ag^+ 2^4	4
2.4.3. Efecto bactericida de las nanopartículas de Plata2	5
2.4.4. Aplicaciones antibacteriales de las nanopartículas de plata	6

2.4.5. Efectos a la salud personal	28
2.5. Resinas de ABS	29
2.5.1 Composición y estructura	29
2.5.2. Propiedades Físicas	30
2.5.3. Higroscopicidad	32
2.5.4. Aplicaciones	32
III. JUSTIFICACIÓN	34
IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	35
V. PARTE EXPERIMENTAL	36
5.1. Reactivos y Materiales	36
5.2. Equipo	36
5.3. Metodología	37
5.4. Preparación de Nanocompuestos de ABS/NanoAg	39
5.4.1 Síntesis y Deposición Sonoquímica de NanoAg sobre placas de ABS	39
5.4.1.1. Elaboración de placas	40
5.4.1.2. Sistema de Reacción	40
5.4.1.3. Diseño de experimentos	41
5.4.2. Elaboración de masterbatch mediante el método sonoquímico	43
5.4.2.1. Pulverización de Pellets	43
5.4.2.2. Sistema de Reacción	44
5.4.3. Mezclado en Fundido	45
5.4.3.1. Mezclado del Masterbatch preparado por método sonoquímico	45
5.4.3.2. Mezclado de Nanopartículas de plata comerciales con ABS	45
5.5. Caracterización de resinas	46
5.5.1. Espectroscopia IR	46
5.5.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM)	46
5.5.3. Adsorción de agua	46
5.5.4. Determinación del contenido de Acrilonitrilo mediante el método Kjeldahl	47
5.6. Caracterización de nanocompuestos	48
5.6.1. Contenido de plata (Absorción Atómica)	48
5.6.2. Tamaño de partículas y morfología (FESEM)	49

5.6.3. Morfología (TEM, XDS)	49
5.6.5. Espectroscopia Raman	49
5.6.6. Pruebas mecánicas	50
5.6.7. Pruebas antimicrobiales	50
5.6.7.1. Material y Equipo para análisis antimicrobiales	50
5.6.7.2. Análisis cualitativo	51
5.6.7.3. Análisis cuantitativo	52
5.6.7.3. Cinética de inhibición de A. Niger	53
VI. RESULTADOS Y DISCUSION	55
6.1. Caracterización de resinas de ABS	55
6.2. Síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre placas de ABS	60
6.2.1. Diseño de experimentos I	60
6.2.1.1. Contenido de Plata (Absorción atómica)	60
6.2.1.2. Tamaños de partícula (FESEM y EDX)	65
6.2.1.3. Condiciones óptimas de reacción	73
6.2.2. Diseño de experimentos II	73
6.2.2.1. Contenido de Plata (Absorción atómica)	74
6.2.2.2. Tamaños de partícula (FESEM)	78
6.3. Mezclado en fundido	82
6.3.1. Contenido de Plata en ABS pulverizado (Absorción atómica)	82
6.3.2. Tamaños de partícula (FESEM)	83
6.3.3. Pruebas Mecánicas	85
6.4. Análisis estructural de los nanocompuestos de ABS/Ag	86
6.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)	86
6.4.2. HRTEM de nanopartículas de plata	87
6.4.3. Espectroscopia Raman	89
6.4.4. Mecanismo de deposición (Raman y SEM)	91
6.5. Análisis antimicrobiales de nanocompuestos seleccionados	93
6.5.1. Análisis cualitativos	93
6.5.2. Análisis cuantitativos	98
VII. CONCLUSIONES	. 100

VIII. TRABAJO FUTURO	102
IX. BIBLIOGRAFIA	103
ANEXOS	110
APENDICE A: Biocidas en Plásticos	110
APENDICE B: Método Kjeldhal	115
APENDICE C: Factores que afectan el fenómeno de cavitación	119
APENDICE D: Equipos para la generación de ultrasonido en medios líquidos	122

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 2.1. Imágenes obtenidas por SEM de a) nanopartícula de oro, b) nanotubo de
carbono y c) nanoalambres de carbono5
Figura 2.2. Micrografías TEM de nanopartículas de plata con distintas morfologías. A)
Esferas, B) cubos, C) nanoplatos triangulares, D) decaedros
Figura 2.3. Copa de Licurgo exhibida en el Museo Británico de Londres. Aparece de
color verde azulado en luz reflejada y de color rojo bajo luz transmitida7
Figura 2.4. Vitral de la catedral de Notre Dame. Los colores rojos brillantes y purpura,
se deben a la presencia de nanopartículas de oro7
Figura 2.5. Resonancia del Plasmon de Superficie. El campo magnético de una onda
de luz incidente induce una polarización de los electrones libres con
respecto al nucleó iónico de la nanopartícula metálica. Se forma una carga
neta sobre la superficie de la nanopartícula, la cual a su vez actúa como una
fuerza restablecedora. De esta forma se genera una oscilación dipolar de los
electrones con una frecuencia específica
Figura 2.6. Métodos de dispersión vs métodos de condensación
Figura 2.7. Síntesis de nanopartículas de plata por métodos de reducción química. En
la figura se muestran los pasos del proceso: reducción, nucleación y
crecimiento10
Figura 2.8. Estabilización estérica de nanopartículas de plata por medio de moléculas
de polímero. (a) En el espacio entre dos partículas que se aproximan la una a
la otra, la libertad configuracional de las cadenas de los polímeros se
restringe y por lo tanto esto causa una disminución de la entropía. (b) La
concentración local de las cadenas de los polímeros es elevada cuando dos
partículas se acercan, causando una presión osmótica que tiende a
separarlas11
Figura 2.9. La química estudia la interacción de la materia con la energía. La gráfica

muestra el tiempo que dura la interacción, la presión a la que se expone una

Figura 5.3. Sistema de reacción para la síntesis y deposición sonoquímica de
nanopartículas de plata sobre la superficie de las placas de ABS
Figura 5.4. Sistema de reacción para la preparación del masterbatch de ABS/NanoAg 44
Figura 5. 5. Mini-extrusor doble husillo DSM Xplore
Figura 6.1. Micrografías de barrido electrónico de ABS: A) Terluran® GP-35 y B)
Terluran® BX-11000
Figura 6.2. Espectro de infrarrojo del ABS Terluran® GP-35
Figura 6.3. Espectro de infrarrojo del ABS Terluran® BX-11000
Figura 6.4. Diagrama esfuerzo vs deformación de las resinas de ABS empleadas58
Figura 6.5. Fotografias de placas recubiertas con nanopartículas de plata. Diseño de
experimentos I
Figura 6.6. Efecto de la concentración de AgNO ₃ sobre el contenido de plata en las
placas de ABS62
Figura 6.7. Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de plata adherida 64
Figura 6.8. Micrografias FESEM e histrogramas de tamaños de partícula para el
experimento 1(A, B) y el experimento 2 (C,D) 65
Figura 6.9. Micrografias FESEM e histrogramas de tamaños de partícula para el
experimento 3 (A,B), el experimento 4 (C,D) y el experimento 5 (E,F) 66
Figura 6.10. Micrografias FESEM e histrogramas de tamaños de partícula para el
experimentos 6 (A,B), el experimento 7 (C,D) y el experimento 8 (E,F) 67
Figura 6. 11. Microanálisis efectuado a las nanopartículas de plata presentes en la
superficie de la placa obtenida a partir del experimento 668
Figura 6.12. Efecto de la concentración de AgNO3 sobre el diametro de las
nanopartículas de plata depositadas sobre las placas de ABS
Figura 6.13. Efecto de la temperatura de reacción sobre el diametro de las particulas
depositadas sobre las placas de ABS71
Figura 6.14. Fotografias de placas recubiertas con nanopartículas de plata. Diseño de
experimentos II74
Figura 6.15. Experimento 10: Cambio de Terluran® GP-35 por BX-11000
Figura 6.16. Experimento 11: Disminución de intensidad de ultrasonido de 60% a
40%

Figura 6.17. Experimento 12: uso de PVP como agente estabilizante. (A) Con PVP,	
(B) Sin PVP	51
Figura 6.18. Experimento 13: Uso de Nanopartículas de Plata de NanoAmor	2
Figura 6.19. Micrografías SEM de las muestras preparadas mediante mezclado en	
fundido. (A) Terluran® GP-35 y NanoAg depositada sonoquímicamente.	
(B) Terluran® GP-35 y NanoAg de NanoAmor. (C) Terluran® BX-11000 y	
NanoAg depositada sonoquímicamente. (D) Terluran® BX-11000 y	
NanoAg de NanoAmor	4
Figura 6.20. Diagrama esfuerzo vs deformación de los nanocompuestos de ABS/Ag	5
Figura 6.21. Patrón de XRD del recubrimiento de plata sobre las placas de ABS	7
Figura 6.22. (A) Imagen HRTEM de las nanopartículas de plata obtenidas mediante	
radiación con ultrasonido. (B) Patrón de difracción de electrones del	
conjunto de nanopartículas mostradas en la figura A. (C) Nanopartícula de	
30 nm. (D) Transformada de Fourier de la nanopartícula de la figura C	8
Figura 6.23. Patron de EDX de las nanoparticulas de plata depositadas	
sonoquimicamente sobre el ABS8	9
Figura 6.24. Espectro Raman de la placa de ABS sin y con recubrimiento sonoquímico	
de nanopartículas de plata9	0
Figura 6.25. Microcorte de la sección transversal de una placa de ABS recubierta	
sonoquímicamente con nanopartículas de plata9	2
Figura 6.26. Cultivos de hongo Aspergillus Niger en presencia de nanocompuestos de	
ABS/Ag seleccionados9	94
Figura 6.27. Cultivos de E. Coli en presencia de nanocompuestos de ABS/Ag	7
Figura 6.28. Cultivos de S. Aureus en presencia de nanocompuestos de ABS/Ag. A)	
Blanco, B) Muestra #3 y C) Muestra #4	8

LISTA DE TABLAS

Pź	igina
Tabla 2.1. Agentes reductores de iones Ag ⁺ y condiciones de reacción	.11
Tabla 2.2. Listado de algunas de las bacterias que eliminan los iones Ag ⁺	.24
Tabla 2.3. Propiedades de distintos grados de ABS	31
Tabla 2.4. % de humedad de algunas resinas de ABS manufacturadas por BASF	32
Tabla 5.1. Perfil de presiones empleado para la elaboración de placas de ABS	
mediante el proceso de moldeo por compresión	40
Tabla 5.2. Diseño de Experimentos I	42
Tabla 5.3. Diseño de Experimentos II	43
Tabla 5.4. Soluciones de AgNO ₃ y Etilenglicol	43
Tabla 5.5. Tiempo de saturación de varios espesores de Nylon-6	47
Tabla 6.1. Propiedades mecánicas	59
Tabla 6.2. Contenido de acrilonitrilo y absorción de agua de las resinas de ABS	59
Tabla 6.3. Contenido de plata en las placas de Terluran® GP35	61
Tabla 6.4. Tamaño promedio de partículas depositadas sobre las placas de	
Terluran® GP35	69
Tabla 6.5. Contenido de plata en las placas. Diseño de experimentos II	75
Tabla 6.6. Propiedades mecánicas	86
Tabla 6.7. Muestras seleccionadas para los análisis antimicrobiales	.93
Tabla 6.8. Porcentaje de inhibición de microorganismos seleccionados	. 99

<u>RESUMEN</u>

Mediante el empleo de una novedosa técnica sonoquímica fue posible recubrir con nanopartículas de plata la superficie de una placa de ABS. La síntesis y deposición de las nanopartículas fue llevada a cabo en un proceso batch de un solo paso. Las placas de ABS se sumergieron en una solución acuosa de AgNO₃ y etilenglicol y se irradió la solución con ultrasonido de alta intensidad. Mediante ésta técnica se obtuvieron nanocompuestos de ABS/Ag con muy buena dispersión y tamaños de partícula entre los 10 y 50 nm. Se realizó un estudio del efecto de las variables de proceso sobre la morfología, tamaño y concentración de los nanocompuestos. Se estudió también la posibilidad de elaborar un Masterbatch mediante la técnica sonoquímica. La estructura y composición de los materiales se caracterizó mediante XRD, TEM, SEM, EDX, Absorción Atómica y Espectroscopia Raman. Finalmente, la actividad antimicrobial de los nanocompuestos se evaluó para la bacteria E. Coli y el hongo A. Nieger.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos juegan un rol importante en la transmisión de enfermedades infecciosas debido a que favorecen el crecimiento de hongos y bacterias. Los agentes antibacteriales que se han venido usando industrialmente se clasifican en cinco grupos: sales cuaternarias de amonio, compuestos fenólicos, substancias orgánicas que contienen metales, compuestos de organosulfuro y finalmente iones de plata. Una de las formas de introducir los iones de plata en los plásticos es mediante el uso de un material inerte que funcione como transportador de iones; por ejemplo, el dióxido de titanio y las zeolitas. Otra forma de introducir la plata es directamente en forma de nanopartículas.

La actividad antimicrobial de las nanopartículas de plata depende de la liberación de iones de plata Ag+ a un ambiente patógeno. La liberación de estos iones de plata depende de la oxidación de la plata en estado elemental a las especies activas Ag+, lo cual es posible mediante la interacción de la plata con las moléculas de agua. La alta área superficial por unidad de volumen que posen las nanopartículas de plata es muy importante debido a que incrementa la velocidad a la cual los iones de plata son liberados. El factor clave en el diseño de materiales poliméricos que contienen nanopartículas de plata es el de lograr una liberación constante y prolongada de iones de plata a una concentración biocida.

Durante la última década se han desarrollado y estudiado diferentes métodos de síntesis e incorporación de nanopartículas en materiales poliméricos. Entre los métodos más importantes se encuentran la polimerización in situ, la técnica sol-gel y el método de ablación con laser. El uso del ultrasonido en la síntesis de nanopartículas ha abierto nuevos caminos para la elaboración de nanocompuestos. Gedanken y colaboradores han estudiado ampliamente la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas metálicas sobre diferentes sustratos cerámicos y poliméricos [52-57]. La radiación ultrasónica de un líquido induce una cavitación acústica, es decir, la formación, crecimiento y colapso implosivo de microburbujas. Cerca de la interface entre un líquido y un sólido, el colapso de las cavidades genera microchorros, los cuales son lanzados a altas velocidades contra la superficie del sólido. La velocidad de estos

microchorros es tan alta que causa que las nanopartículas se adhieran firmemente sobre la superficie sólida del sustrato [31].

Actualmente existe el interés por fabricar placas termoformadas de ABS con propiedades antibacteriales con el propósito de ser usadas como recubrimiento interno en refrigeradores. Las nanopartículas de plata sobre la superficie de las placas de ABS evitan la proliferación de microbios y el desarrollo de olores desagradables dentro del frigorífico, por lo que los alimentos se mantienen frescos y saludables durante más tiempo.

El presente trabajo de investigación consistió en aplicar un recubrimiento de nanopartículas de plata sobre la superficie de una placa de ABS mediante el empleo de una técnica sonoquímica. Cabe mencionar que una de las ventajas importantes de esta técnica es que permite sintetizar y depositar nanopartículas sobre la superficie de sustratos poliméricos en un procedimiento de una sola etapa. Además, las nanopartículas de plata interactúan sin problema con la humedad del medio y liberan los iones de plata al contacto con el agua. Por lo tanto, la difusión del agua dentro de la matriz polimérica no juega un papel importante en la liberación de los iones como cuando las nanopartículas se encuentran mezcladas con el polímero.

II. ANTECEDENTES

2.1. Nanopartículas de Plata

2.1.1. Nanociencia y Nanotecnología

Desde la década de 1980 ha habido un rápido crecimiento en el área conocida como nanociencia [1].Esta área de la investigación abarca a la física, química, biología, ingeniería, medicina y la ciencia de los materiales, y su estudio impacta a su vez a otras disciplinas. Cuando el enfoque se mueve de la ciencia básica hacia el de las aplicaciones, entonces el término más adecuado es el de nanotecnología [2].

La Real Academia de Ingeniería define a la *nanociencia* como el estudio de fenómenos y manipulación de materiales a escalas atómicas, moleculares y macromoleculares, donde las propiedades difieren significativamente de aquellas a gran escala. La academia define *nanotecnología* como el diseño, caracterización, producción y uso de estructuras, dispositivos y sistemas, mediante el control de la forma y tamaño a escalas nanométricas. Los términos tales como nanopartícula o nanomaterial se usan de forma inconsistente y/o intercambiablemente en la literatura comercial y aun en la científica. La organización oficial de estándares del Reino Unido, la British Standars Institution (BSI), recientemente publicó algunas definiciones formales. La BSI define la nanoescala como la escala métrica entre 1 nanómetro y 100 nanómetros. Un *nanomaterial*, definido por la BSI, es aquel que tiene una o más dimensiones externas en el orden de la nanoescala (BSI 2007). Un *nanoobjeto* es una pieza discreta de material con una o más dimensiones externas en el orden de la nanoescala. Una nanopartícula es un nano objeto con sus tres dimensiones externas en el orden de la nanoescala. Una *nanopartícula manufacturada* es una entidad solida con un tamaño entre el rango de 1 a 100 nm en al menos dos direcciones y que ha sido producida mediante algún proceso de manufactura. Los *nanoproductos* son aquellos en los cuales intencionalmente se han adherido, mezclado, embebido o suspendido nanopartículas en otro material como un metal, cerámico o polímero. Los *nanocompuestos* son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica [3].



Figura 2.1. Imágenes obtenidas por SEM de a) nanopartícula de oro, b) nanotubo de carbono y c) nanoalambres de carbono.

Los nanomateriales son interesantes porque poseen propiedades nuevas atribuibles a sus pequeñas dimensiones. Comparados con los materiales visibles al ojo humano, los nanomateriales poseen una mayor área superficial por unidad masa. Esta propiedad confiere a los nanomateriales una mayor reactividad química. Algunos materiales como el oro son inertes cuando su tamaño de partícula es grande, pero se vuelven reactivos cuando poseen dimensiones dentro de la nanoescala. Por otro lado, los efectos cuánticos pueden empezar a dominar la conducta de la materia cuando esta posee dimensiones entre 1 y 100 nm, particularmente para los materiales más cercanos a 1 nm [4]. Como resultado, los nanomateriales desarrollan conductas ópticas, eléctricas y magnéticas únicas. Se pueden producir materiales en el rango de la nanoescala en una dimensión (nano-recubrimientos), en dos dimensiones (nanoalambres y nanotubos) o en tres dimensiones (nanopartículas). Ver figura 2.1.

2.1.2. Nanopartículas y Coloides

El concepto de nanopartícula es relativamente sencillo. Una nanopartícula es simplemente un fragmento de material con sus tres dimensiones en el rango de 1 a 100 nm. La morfología de las nanopartículas puede ser muy variada y depende de su proceso de producción. Se han encontrado nanopartículas con forma de esferas, cubos, tetraedros, decaedros, hojuelas, platos triangulares y hasta en forma de arroz [5,6], ver figura 2.2. La composición química de las nanopartículas puede ser también muy variada. Las nanopartículas de metales de transición, tales como Ag, Au, Cu, Pt, Pd, han despertado un gran interés por su estudio debido a sus potenciales aplicaciones en diversos campos de la ciencia. De gran importancia resultan también las nanopartículas de materiales semiconductores tales como CdSe y ZnS por sus

propiedades de fluorescencia. Por último, cabe mencionar también que las nanopartículas pueden ser tanto de naturaleza cristalina como amorfa.



Figura 2.2. Micrografías TEM de nanopartículas de plata con distintas morfologías. A) Esferas, B) cubos, C) nanoplatos triangulares, D) decaedros.

Para facilitar su manejo, las nanopartículas generalmente se utilizan en forma de suspensión coloidal. Una suspensión coloidal es un sistema estable de pequeñas partículas dispersas en un medio distinto. Las nanopartículas son la fase dispersa, mientras que la fase continua puede ser cualquier material en estado líquido o sólido. En un líquido, las partículas no se precipitan debido a que las nanopartículas son muy pequeñas y están estabilizadas por grupos protectores que previenen su aglomeración. La ciencia coloidal es una disciplina madura y mucho más amplia que el campo de investigación de las nanopartículas. El conocimiento generado por esta ciencia ha sido de gran utilidad para el estudio de las nanopartículas en general [7].

2.1.3. Historia de las Nanopartículas metálicas

Aunque las nanopartículas metálicas se consideran un invento de la ciencia moderna, en realidad tienen una larga historia. Existen manuscritos Egipcios de la época Greco-Romana donde se menciona el uso de compuestos de oro en la fabricación de pigmentos para el vidrio. En el Museo Británico de Londres se guarda una artesanía llamada "La copa de Licurgo" (Siglo IV D.C) elaborada bajo la técnica denominada cal-soda que contiene nanopartículas de plata y oro, y que cambia su color de un tono verde azulado a un tono rojo profundo al exponerla a la luz [8], ver figura 2.3. Las nanopartículas metálicas se usaron también en la edad media en la decoración de ornamentos y en los vitrales de las catedrales, ver figura 2.4. A mediados del siglo XVII Andreus Cassius descubrió el "Purpura de Cassius", una suspensión coloidal de oro utilizada como pigmento en esmaltes de vidrio y vajillas de porcelana [9]. Unos pocos años después, Johann Kunchel perfecciono la técnica para teñir el vidrio de color rojo rubí [10]. En todas estas preparaciones, el color rojo brillante se debía a la

presencia de nanopartículas de oro, aunque este hecho no fue reconocido hasta el trabajo de Michael Faraday en 1857. Faraday elucido el mecanismo de formación de los metales coloidales y preparo suspensiones estables a las que les llamo metales divididos [10]. Desde aquellos tempranos días, hemos aprendido mucho acerca de las nanopartículas metálicas y los coloides.



Figura 2.3. Copa de Licurgo exhibida en el Museo Británico de Londres. Aparece de color verde azulado en luz reflejada y de color rojo bajo luz transmitida.



Figura 2.4. Vitral de la catedral de Notre Dame. Los colores rojos brillantes y purpura, se deben a la presencia de nanopartículas de oro.

Lo que ha llevado al surgimiento de la nanociencia como un nuevo campo de estudio es la reciente invención de herramientas para estudiar sistemas a nivel atómico, así como el desarrollo de técnicas para la producción de nanopartículas. Los microscopios electrónicos han hecho posible la observación de átomos y moléculas sobre la superficie de materiales, así como su manipulación a la escala nanométrica. El microscopio de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope STM*) inventado en 1981, abrió la puerta a la manipulación de átomos de manera individual y a la construcción de configuraciones distintas a las que existen en la naturaleza.

2.1.4. Propiedades ópticas de las nanopartículas de plata

A excepción del cobre y el oro, todos los demás metales poseen una apariencia plateada. El lustre plateado no es un color en el sentido clásico, sino que se debe más bien a la reflexión total de la luz. En el sentido clásico, el color que percibimos se debe a la absorción de luz por parte de los electrones presentes en la materia. En una superficie lisa como la de los metales,

la luz se refleja totalmente debido a la alta densidad de electrones, observando así el característico lustre plateado de los metales.

Cuando el tamaño de una partícula metálica es varias veces menor a la longitud de onda de la luz incidente, se genera un fenómeno conocido como Resonancia del Plasmon de Superficie (RPS). Se le llama RPS a la oscilación colectiva de los electrones libres que se encuentran en la superficie de las nanopartículas metálicas. La figura 2.5 muestra de forma esquemática como se originan estas oscilaciones cuando la nube de electrones en la superficie de la nanopartícula se excita con radiación electromagnética.



Figura 2.5. Resonancia del Plasmon de Superficie. El campo magnético de una onda de luz incidente induce una polarización de los electrones libres con respecto al nucleó iónico de la nanopartícula metálica. Se forma una carga neta sobre la superficie de la nanopartícula, la cual a su vez actúa como una fuerza restablecedora. De esta forma se genera una oscilación dipolar de los electrones con una frecuencia específica.

2.1.5. Síntesis de Nanopartículas de Plata

Existen numerosos métodos para la producción de nanopartículas de plata. Estos métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos: métodos de dispersión y métodos de condensación [11,12]. Los métodos de dispersión consisten en formar las nanopartículas a partir de partículas de mayor tamaño por medio de una ruptura física del material. Por otro lado, los métodos de condensación consisten en formar las nanopartículas a partir de átomos o iones de plata, ver figura 2.6. La modificación en las rutas de síntesis y la variación en las condiciones de operación de estos métodos, dan origen a la gran variedad de formas y tamaños en las nanopartículas de plata, ver figura 2.2.



Figura 2.6. Métodos de dispersión vs métodos de condensación.

Los métodos de condensación son de mucha mayor importancia que los métodos de dispersión. Solo los métodos de dispersión que hacen uso del arco eléctrico y la ablación con laser tienen importancia práctica. Los métodos de condensación pueden ser tanto físicos como químicos [11]. En este trabajo dedicaremos especial atención a los métodos de condensación química pues han demostrado ser muy confiables y capaces de producir nanopartículas con morfologías específicas y distribuciones de tamaño angostas. El método de ablación por laser y los métodos de condensación física serán descritos brevemente.

Métodos de dispersión – ablación con laser

La ablación o desintegración con laser de un material de plata macroscópico, por ejemplo una lamina de plata, es un método experimentalmente sencillo y que no genera residuos químicos contaminantes [13]. Las nanopartículas de plata preparadas por este método son extremadamente puras. Esta cualidad es importante en estudios fundamentales de SERS (*Surface enhanced Raman spectroscopy*) donde la presencia de iones sobre la superficie de las partículas coloidales afecta significativamente el proceso de adsorción y por lo tanto la reproducibilidad de las mediciones. El tamaño de las partículas de plata varía entre los 1 a 100 nanómetros y depende de la longitud de onda e intensidad del laser utilizado [14,15], así como de la presencia de aditivos [16]. Las nanopartículas recién formadas se pueden volver a irradiar con el laser y así modificar su tamaño, polidispersidad y morfología [17].

Métodos de condensación – reducción química

La síntesis química de nanopartículas de plata involucra generalmente una serie de pasos que se llevan a cabo en la fase liquida. El primer paso es la reducción de los iones de plata Ag⁺.

Esto se lleva a cabo mediante el uso de agentes reductores adecuados y el producto de la reacción son átomos de plata Ag^0 . El segundo paso es la formación de agregados de átomos de plata llamados clústeres o núcleos. Los núcleos se forman debido a que la concentración de Ag^0 alcanza un valor crítico, debido a que la solución se supersatura y se vuelve termodinámicamente inestable. El tercer paso es el crecimiento de los núcleos recién formados. Después de que los núcleos se formaron en la solución, estos crecen vía deposición de átomos de Ag^0 sobre la superficie sólida del núcleo. Este crecimiento de los núcleos genera finalmente las nanopartículas de plata [5]. En la figura 2.7 se ejemplifica el proceso de nucleación y crecimiento para la generación de tres tipos de morfologías de nanopartículas de plata.



Figura 2.7. Síntesis de nanopartículas de plata por el método de reducción química. Mecanismo de nucleación y crecimiento.

En general, las reacciones de reducción química involucran la reacción de una sal de plata con un agente reductor de acuerdo a la siguiente reacción:

$$mAg^+ + nRed \rightarrow mAg^0 + nOx$$
 Ecuación 2.1

La tabla 2.1 contiene una lista de los reactivos más comúnmente empleados en la reducción de sales de plata [18]. En la tabla también se muestran las temperaturas de reacción más empleadas y las velocidades de reducción relativas de cada agente reductor. Como se puede observar el NaBH4 es un agente reductor muy fuerte, mientras los polioles son agentes reductores lentos que requieren mayores temperaturas de reacción.

Existen muchos métodos de reducción química para la síntesis de nanopartículas de plata a partir de sales de plata [19-28]. Los métodos se diferencian unos de otros en la elección del agente reductor, las cantidades relativas de los reactivos, la temperatura de reacción, la velocidad de mezclado y el tiempo de reacción. Los iones de plata Ag+ provienen de sales tales como el nitrato de plata (AgNO₃), citrato de plata (Ag₃C₆H₅O₇) y el tetraoxiclorato de plata (AgClO₄) [<u>18</u> y <u>29</u>].

Tabla 2.1. Agentes reductores de iones Ag	3 ⁺ 3	y condiciones	de	reacción
---	------------------	---------------	----	----------

Agente reductor	Temperatura de reacción	Velocidad de reacción
Alcohol, Poliol	$\geq 70^{\circ}\mathrm{C}$	Lenta
Aldehídos, azucares	< 50 °C	Moderada
Hidracina, H ₃ PO ₂	Ambiente	Rápida
NaBH ₄ , boranos	Ambiente	Muy rápida
Citrato	> 70°C	Moderada

Si se desea sintetizar suspensiones coloidales estables es preciso utilizar siempre agentes estabilizantes. Los agentes estabilizantes son principalmente polímeros de bajo peso molecular que tienen la capacidad de ser adsorbidos por la superficie de la nanopartícula y formar así una capa protectora que prevenga su aglomeración [30]. Ejemplos de agentes estabilizantes son la poli(vinil pirrolidona), el poli(vinil alcohol), y el poli(metil vinil éter). La forma en la cual las moléculas adsorbidas previenen la aglomeración de las nanopartículas se muestra en la figura 2.8.



Figura 2.8. Estabilización estérica de nanopartículas de plata por medio de moléculas de polímero. (a) En el espacio entre dos partículas que se aproximan la una a la otra, la libertad configuracional de las cadenas de los polímeros se restringe y por lo tanto esto causa una disminución de la entropía. (b) La concentración local de las cadenas de los polímeros es elevada cuando dos partículas se acercan, causando una presión osmótica que tiende a separarlas.

Métodos de condensación - reducción fotoquímica, radiolisis y sonólisis

La reducción fotoquímica se lleva a cabo mediante la aplicación de luz UV a un sistema de reacción donde se encuentran presentes los iones de plata, el agente estabilizante y el precursor de radicales. Los radicales generados funcionan como agentes reductores. Los agentes fotosensibles que comúnmente se utilizan como precursores de radicales son la acetona, la acetofenona, la benzofenona y el acido ascórbico [11].

La radiolisis es la disociación de moléculas por medio de radiación con rayos α,β o γ . Una solución acuosa de iones de plata sin aditivo alguno, puede ser irradiada con rayos α y generar nanopartículas de plata. La radiación α descompone el agua en los radicales H• y OH•. Los radicales H• tienen la capacidad de reducir los iones de plata en átomos de plata, los cuales a su vez se transforman en nanopartículas de plata [11].

La sonólisis es el rompimiento de enlaces químicos o formación de radicales mediante la aplicación de ultrasonido. Al igual que en la radiolisis, el ultrasonido tiene la habilidad de descomponer el agua en los radicales reductores H• y OH• [11]. El uso del ultrasonido en las reacciones químicas se le conoce como sonoquímica y es el tema central de la sección 2.2. La síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre un sustrato polimérico se analizará a detalle en las secciones 2.3.2 y 2.3.3, respectivamente.

2.2. Sonoquímica

A la aplicación del ultrasonido en la química se le conoce como sonoquímica. Esta rama de la química fue descubierta en 1927 por Alfred Loomis, quien por primera vez observó el efecto del ultrasonido en reacciones químicas. Sin embargo, debido al alto costo y pobre precisión del equipo de ultrasonido de aquella época, esta área de estudio permaneció inactiva por casi 60 años. El renacimiento de la sonoquímica se dio en los años ochenta, con el advenimiento de generadores ultrasónicos de alta intensidad, económicos y confiables. Entre los efectos químicos y físicos más importantes del ultrasonido se encuentran: el aumento en la velocidad de reacción, la generación de especies reactivas, la generación de altos esfuerzos de corte, la reducción en los tamaños de partículas de sistemas dispersos, y la rápida trasferencia de masa [31].

El ultrasonido tiene aplicaciones en diversas áreas. En el hogar se encuentra en alarmas contra robos, equipos para la limpieza de joyería y silbatos para perros. En los hospitales los doctores lo utilizan para remover piedras en los riñones, para tratar heridas en los cartílagos y para obtener imágenes del feto durante el embarazo. En la industria el ultrasonido se emplea en la preparación de emulsiones cosméticas y de alimentos, para soldar plásticos, en el procesamiento de aleaciones y la limpieza de piezas a gran escala [35-37].

La irradiación ultrasónica se diferencia de otras fuentes de energía tales como la luz, el calor y el plasma en las grandes cantidades de presión y energía que es capaz de suministrar en lapsos de tiempo muy pequeños, ver figura 2.9. Como veremos más adelante estas condiciones extremas se deben a un fenómeno conocido como cavitación.



Figura 2.9. Tiempo de interacción, presión y la energía que se le suministra a una molécula durante una reacción química. Las islas representan los diferentes tipos de energía.

2.2.1 Sonido

El sonido no es otra cosa más que ondas de compresión y expansión que viajan a través de un medio liquido, sólido o gaseoso. La unidad empleada para medir la frecuencia con que ocurren estas compresiones o expansiones por segundo son los Hertz (Hz). La figura 2.10 muestra un gráfico de la presión acústica en función del tiempo y muestra sus parámetros principales: frecuencia, amplitud y longitud de onda [33]. Una clara diferencia entre las ondas

electromagnéticas y las ondas de sonido es que las ondas de sonido requieren de un medio a través del cual viajar, mientras que las ondas electromagnéticas como la luz visible y las ondas de radio pueden viajar a través del vacío.

El oído humano tiene la capacidad de escuchar sonidos en el rango de los 20 Hz a 18kHz, aunque el límite superior suele reducirse con la edad. Otros animales tienen la capacidad de oír sonidos en un rango más amplio, los perros por ejemplo perciben sonidos entre los 40 Hz y los 45kHz y los murciélagos entre 1 kHz y 150 kHz [<u>32</u>].



Figura 2.10. Gráfico de la presión acústica y parámetros importantes.

2.2.2. Ultrasonido

El ultrasonido es aquel sonido que debido a su alta frecuencia el oído humano no puede percibir. El ultrasonido comprende ondas de sonido que se encuentran aproximadamente entre el rango de los 20 kHz a los 500 MHz aproximadamente [32]. Actualmente los científicos son capaces de generar ultrasonido de alta intensidad es decir de alta amplitud de onda. Este ultrasonido puede ser comparado con el rugido generado por una turbina aérea, sin embargo, aunque la intensidad de este sonido es muy alta resulta inaudible al oído humano pues esta fuera de su rango auditivo. Las longitudes de onda del ultrasonido fluctúan aproximadamente entre los 10 y 10^{-3} cm. Estas dimensiones de onda no se comparan a las dimensiones de las moléculas. Por lo tanto los efectos químicos del ultrasonido no se deben a la interacción directa del sonido con las especies moleculares, si no a otros fenómenos físicos de los cuales el más importante es la cavitación.

2.2.3. El fenómeno de la cavitación

Se le llama cavitación a la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas dentro de un líquido. A medida que el ultrasonido pasa a través de un liquido los ciclos de expansión ejercen presiones negativas sobre el líquido, apartando las moléculas unas de las otras. Si el ultrasonido tiene la intensidad suficiente, los ciclos de expansión pueden crear cavidades en el líquido. Esto ocurrirá cuando la presión negativa exceda las fuerzas intermoleculares que mantienen unido al líquido, las cuales varían de acuerdo al tipo y pureza de este. Las cavidades se forman generalmente a partir de un proceso de nucleación heterogénea. Es decir, se originan en puntos débiles del líquido, tales como grietas presentes en partículas suspendidas o en microburbujas que provienen de cavitaciones anteriores. La mayoría de los líquidos se encuentran lo suficientemente contaminados por pequeñas partículas por lo que la cavitación se puede iniciar fácilmente a presiones moderadamente negativas.

Una vez formadas las pequeñas burbujas de gas, estas continuarán absorbiendo energía del ultrasonido y crecerán en tamaño. El crecimiento de las cavidades dependerá de la intensidad del ultrasonido. A altas intensidades las cavidades pueden crecer rápidamente a través de efectos inerciales. Si la expansión de la cavidad es lo suficientemente rápida durante la parte de expansión del ciclo acústico, la cavidad no tendrá tiempo de recomprimirse durante la parte de compresión del ciclo. Esto generará que la burbuja crezca muy rápidamente y que después de uno a tres ciclos colapse de forma violenta. A este tipo de cavitación se le conoce como cavitación transitoria [33].



Figura 2.11. Representación esquemática del crecimiento y colapso de burbujas en un líquido irradiado con ultrasonido y la formación de un punto caliente debido a la compresión adiabática.

Existe otro tipo de cavitación conocida como cavitación estable, la cual se presenta a intensidades acústicas menores [33]. En este tipo de cavitación el crecimiento de las burbujas es más lento y se da a través de un proceso conocido como difusión rectificada. En este proceso una cavidad oscila de tamaño durante el transcurso de muchos ciclos de compresión y expansión, ver figura 2.11. La oscilación en el tamaño de una burbuja se debe a una diferencia en la cantidad de gas o vapor que se difunde hacia adentro o afuera de la cavidad durante el transcurso de una oscilación. La cantidad de gas o vapor que se difunde hacia adentro o afuera de la cavidad durante el transcurso de una oscilación directa al área superficial de la cavidad. Esta área superficial es ligeramente mayor durante la expansión que durante la compresión. Por lo tanto, después de muchos ciclos acústicos, la cavidad crecerá. La cavidad en crecimiento podrá eventualmente alcanzar un tamaño crítico donde podrá absorber energía ultrasónica de manera eficiente. A este tamaño crítico se le conoce como tamaño resonante y depende del líquido y frecuencia del sonido. Por ejemplo a 20 KHz el tamaño crítico de una burbuja en agua es aproximadamente 170 micrómetros. En este punto la cavidad podrá crecer rápidamente durante un solo ciclo de sonido.

CAVITACIONES ULTRASONICAS



Figura 2.12. Los líquidos irradiados con ultrasonido pueden producir burbujas. Estas burbujas oscilan en tamaño, creciendo un poquito más durante la fase de expansión de la onda acústica que lo que se encogen en la fase de compresión. Bajo condiciones adecuadas las burbujas sufren colapsos violentos que generan muy altas presiones y temperaturas.

Existe un momento en el cual el tamaño de la cavidad crece tanto que no es posible absorber energía del ultrasonido en forma eficiente [34]. Sin la entrada de esta energía la cavidad no puede sostenerse por mucho tiempo, por lo que el líquido que la rodea se introduce rápidamente dentro de ella y ocasiona que esta implosione, ver figura 2.12. Es esta implosión la que genera los efectos químicos y físicos del ultrasonido.

2.2.4. La teoría del punto caliente

Cuando una cavidad implosiona, el gas o vapor contenido dentro de ella se comprime de forma muy rápida. Esta compresión súbita del gas ocasiona un calentamiento tan repentino de la cavidad que poco calor logra escapar de ella durante la implosión. El líquido que rodea la cavidad se encuentra aún frío y por lo tanto enfría la cavidad rápidamente. Esto genera un punto caliente localizado y de poca vida dentro de un líquido que de otra forma estaría frio, ver figura 2.13. Este punto caliente es la fuente de energía que acelera reacciones, rompe moléculas o genera especies reactivas. Tiene una temperatura aproximada de 5000 K, una presión de alrededor de 1000 atmosferas, un tiempo de vida considerablemente menor a un microsegundo y velocidades de enfriamiento y calentamiento superiores a los 10 billones de grados centígrados por segundo [31]. Una comparación de estos datos con ejemplos más familiares seria respectivamente: la temperatura sobre la superficie del sol, la presión en el fondo del océano, el tiempo de un rayo y un millón de veces más rápido el enfriamiento de una barra de hierro fundida sumergida en agua. Por lo tanto la cavitación sirve como un medio para concentrar la energía difusa del sonido en una forma de energía química útil. Existen teorías alternas que tratan de explicar el fenómeno de cavitación, tales como la teoría de descargas microeléctricas y la teoría del plasma, sin embargo al parecer estas no son totalmente consistentes con los datos observados.



Figura 2. 13. Representación esquemática de la implosión de una burbuja y la generación de un punto caliente generado.

2.2.5 Cavitación en sistemas líquido – sólido

La dinámica del colapso de una cavidad cambia de forma dramática cuando esta se encuentra localizada cerca de la superficie de un sólido. En los líquidos puros, las cavidades se mantienen esféricas durante el colapso debido a que sus alrededores son uniformes. Cerca de la interface entre un líquido y un sólido, sin embargo, el colapso de las cavidades es muy asimétrico y genera microchorros del líquido lanzados a altas velocidades y que chocan contra la superficie del sólido, ver Figura 2.14 y 2.15. La energía potencial de una burbuja expandida se convierte en la energía cinética de un chorro de líquido que se mueve a través del interior de la cavidad y penetra la pared opuesta de esta [31].

El colapso asimétrico ocurre únicamente cuando la superficie del sólido es varias veces mayor al tamaño resonante de la burbuja, es decir al tamaño crítico. La presencia de partículas muy pequeñas no induce por lo tanto la formación de microchorros. En el caso de suspensiones coloidales de nanopartículas en agua por ejemplo, las ondas expansivas creadas por la cavitación pueden ocasionar colisiones a altas velocidades entre las partículas. El flujo turbulento y las ondas de choque producidas por el ultrasonido de alta intensidad pueden hacer chocar los agregados de nanopartículas a velocidades lo suficientemente altas como para causar su rompimiento.



Figura 2. 14. Colapso asimétrico de una burbuja cerca de una superficie solida. Formación de un chorro de alta velocidad que impacta la superficie solida.



Figura 2. 15. La cavidad es de forma esférica en un principio. Sin embargo se hace asimétrica a medida que un chorro de líquido penetra el lado opuesto y se mueve a través de la cavidad.

En resumen, la aplicación de ultrasonido a una mezcla liquido sólido causara dos tipos de efectos dependiendo del tamaño de la fase sólida. Si la fase sólida es menor al tamaño critico de las burbujas o pocas veces mayor que estas, entonces lo que se obtendrá será un choque entre estas partículas gracias a las ondas expansivas provocadas por el ultrasonido, generando así una mejor distribución y dispersión de las partículas suspendidas. Si por otro lado lo que se tiene es una fase sólida muchas veces mayor al tamaño critico de las burbujas, entonces el efecto que se obtendrá será el de microchorros golpeando la superficie de la fase sólida. Si se tienen ambos casos al mismo tiempo, fases chicas y grandes, entonces los microchorros generados además de lanzar líquido, también lanzarán partículas pequeñas contra la superficie sólida, quedando así impregnadas en ella.

2.3. Síntesis Sonoquímica de Nanopartículas de Plata

2.3.1. Efectos importantes del ultrasonido

Como se mencionó en el capítulo anterior, el ultrasonido tiene la capacidad de generar cavitaciones en los líquidos. Estas cavitaciones van siempre acompañadas de efectos físicos y químicos importantes para la síntesis de materiales orgánicos e inorgánicos, ver figura 2.16.



Figura 2.16. Efectos físicos y químicos inducidos por el ultrasonido

Los efectos físicos del ultrasonido que afectan a las reacciones químicas son tres: microchorros, transferencia de masa y puntos calientes. El crecimiento y colapso implosivo de microburbujas en un líquido produce microchorros, los cuales facilitan el transporte de masa dentro del sistema. Las temperaturas extremas que se alcanzan dentro de las burbujas recién colapsadas provocan una transferencia de calor súbita al líquido circundante. Tal transferencia de calor ocasiona puntos calientes que junto con los microchorros aumentan las velocidades de reacción.

Además de los efectos físicos, el fenómeno de cavitación también induce reacciones químicas. Estas reacciones químicas se presentan en dos lugares: dentro de las burbujas que acaban de implosionar y fuera de ellas, es decir, en el líquido que las encapsula, ver figura 2.13. Como se mencionó anteriormente, el fenómeno de cavitación genera temperaturas y presiones extremas dentro de las cavidades. Tales condiciones descomponen las moléculas de solvente y soluto que se encuentran dentro de la cavidad al momento de la implosión. Esta descomposición de moléculas genera radicales altamente reactivos que participan a su vez en otras reacciones tanto de síntesis orgánica como inorgánica [<u>38-47</u>].

2.3.2. Formación sonoquímica de nanopartículas de plata en medios acuosos

Los radicales libres generados por el ultrasonido pueden emplearse en la síntesis de una gran variedad de nanopartículas metálicas y no-metálicas. En la figura 2.17 se muestran algunos ejemplos de las nanopartículas sintetizadas por esta técnica.



Figura 2.17. Síntesis Sonoquímica de Nanopartículas

Generación de radicales en medios acuosos

Cuando una solución acuosa se irradia con ultrasonido se generan los radicales H• y OH• [48]. La sonificación del agua debería producir en teoría una cantidad igual de radicales H• y OH•, ver ecuación (2.2). Sin embargo, en la práctica esto no sucede, pues se ha observado que normalmente la concentración de radicales OH• es mayor a la de radicales H•. Esto se debe en parte a que las soluciones contienen trazas de oxigeno el cual reacciona con los radicales H• para producir H_2O_2 , ver ecuaciones (2.3) Y (2.4). Una forma de prevenir la formación de H_2O_2 es purgar la solución antes con un gas noble, de preferencia Argón.

$$H_2O \rightarrow H \bullet + OH \bullet$$
 (2.2)

$$H\bullet + O_2 \to HO_2\bullet \tag{2.3}$$

$$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{2.4}$$

Aun y en la ausencia de oxigeno, la reacción entre las moléculas de H• y agua (ecuación 2.5) pueden conducir a una mayor generación de OH•.

$$H \bullet + H_2 O \rightarrow 2OH \bullet$$
 (2.5)

Reducción de iones metálicos por medio de radicales H• y ROH•

En las reacciones sonoquímicas existen dos tipos de radicales: los primarios y los secundarios. Los radicales primarios son aquellos que se forman dentro de las burbujas, mientras que los secundarios se forman a partir de la reacción de los radicales primarios con los solutos disueltos en el agua [48]. Si en el medio de sonificación se encuentran presentes solutos tales como alcoholes y/o polioles, es posible que estos reaccionen con los radicales primarios H• y OH• para formar radicales secundarios del tipo ROH•, ver ecuaciones (2.6 y 2.7).

$$RHOH + H \bullet \rightarrow ROH \bullet + H_2$$
(2.6)

$$RHOH + OH \bullet \rightarrow ROH \bullet + H_2O \tag{2.7}$$

Los radicales H[•] y ROH[•] tienen la capacidad de reducir iones metálicos tales como Ag, Au, Cu, Pd y Pt. Una práctica común en la síntesis de nanopartículas metálicas, es la de sonificar una solución acuosa que contenga tanto los iones metálicos de interés como un alcohol o poliol [48]. La reducción del metal M⁺ se da de acuerdo a las ecuaciones (2.8) y (2.9). Una vez reducido el metal, este se agrega y forma las nanopartículas metálicas de acuerdo a la ecuación (2.10).

$$M^{+} + H^{\bullet} \rightarrow M + H^{+}$$
(2.8)

$$M^+ + ROH \bullet \rightarrow M + RO + H^+$$
 (2.9)

$$n \mathbf{M} \rightarrow (\mathbf{M})_n$$
 (2.10)

21

El primer trabajo reportado sobre la formación ultrasónica de Ag fue reportado por Henglein y colaboradores [49]. Henglein preparo soluciones con iones Ag^+ y las purgo con distintas mezclas Ar/H₂. Tales soluciones fueron después sonificadas a una frecuencia de 1 MHz para obtener suspensiones coloidales de nanopartículas de plata. El mecanismo propuesto se muestra en las ecuaciones (2.11) y (2.12):

$$Ag^+ + H^{\bullet} \rightarrow Ag + H^+$$
 (2.11)

$$nAg \rightarrow (Ag)_n$$
 (2.12)

Sin embargo, clusters de plata iónica $[(Ag)_2^+$ and $(Ag)_x^{n+}]$, formados mediante las reacciones representadas en las ecuaciones 2.13 y 2.14, competirán también con los H• además de los iones Ag^+ .

$$Ag + Ag^{+} \rightarrow (Ag)_{2}^{+}$$

$$(2.13)$$

$$(Ag)_{m} + nAg^{+} \rightarrow (Ag)_{x}^{n+}$$

$$(2.14)$$

2.3.3. Deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre superficies planas.

Además de utilizarse en la síntesis de nanopartículas, el ultrasonido también se puede emplear para depositar partículas sobre la superficie de sustratos cerámicos y poliméricos. En la fabricación de catalizadores, por ejemplo, el ultrasonido se emplea para depositar nanopartículas metálicas sobre la superficie mesoporosa de materiales cerámicos [50]. En el procesamiento de pieles se utiliza para mejorar la impregnación de los tintes sobre la piel [51]. Por otro lado, Gedanken y colaboradores han sintetizado y depositado nanopartículas de plata sobre la superficie de materiales tanto poliméricos como cerámicos. Las nanopartículas se sintetizan en presencia del material donde se desean depositar. La ventaja de este método es la obtención de recubrimientos homogéneos con nanopartículas de tamaños pequeños y distribuciones de tamaño angostas [52-54]. Es un método sencillo y eficiente pues involucra la síntesis y deposición de partículas en un mismo paso.

Como se mencionó en la sección 2.2.5, la dinámica del colapso de una cavidad cambia de forma dramática cuando esta se encuentra localizada cerca de la superficie de un sólido de tamaño varias veces mayor al tamaño crítico de la burbuja. En los líquidos puros, las

cavidades se mantienen esféricas durante el colapso debido a que sus alrededores son uniformes. Cerca de la interface entre un líquido y un sólido, sin embargo, el colapso de las cavidades es muy asimétrico y genera microchorros del líquido lanzados a altas velocidades y que chocan contra la superficie del sólido, ver Figuras 2.14 y 2.15. La energía potencial de una burbuja expandida se convierte en la energía cinética de un chorro de líquido que se mueve a través del interior de la cavidad y penetra la pared opuesta de esta.

Debido a las grandes velocidades con que las partículas chocan contra la superficie del sustrato, estas quedan fuertemente adheridas. Después de varios estudios Gadenken y colaboradores llegaron a la conclusión de que el mecanismo de adhesión no es polar, sino más bien resultado de los efectos físicos del ultrasonido [55-56]. Se ha encontrado también que cuando las nanopartículas son de tamaños menores a 20 nm, estas llegan a incrustarse varios nanómetros debajo de la superficie [57].

2.4. Propiedades antimicrobiales de la plata

2.4.1. Datos interesantes sobre la plata

La plata ha sido reconocida desde la antigüedad por sus muchas propiedades útiles para los humanos. Se utiliza como metal precioso para la fabricación de monedas, ornamentos y joyería. Es el elemento con la conductividad eléctrica más alta, una propiedad útil en contactos y conductores eléctricos. Sus características químicas le permiten ser usada en una variedad de aplicaciones que van desde la fabricación de aleaciones dentales hasta la fabricación de explosivos. Sus propiedades fotoquímicas son aprovechadas en las técnicas de fotografía tradicional. Por otro lado, la plata ha sido utilizada por siglos de forma exitosa en el combate de microbios, sus propiedades bactericidas han sido explotadas durante mucho tiempo. En el pasado se solían poner monedas de plata dentro de vasijas con leche para ayudar a su preservación y se pensaba que comer con cubiertos de plata era más higiénico [58]. Los antiguos griegos usaban vasijas de plata para cocinar y existe un antiguo adagio que dice "nacido con una cuchara de plata en su boca", refiriéndose a algo más que riqueza material.

Los compuestos de plata se han utilizado extensamente en aplicaciones médicas. El Nitrato de Plata, por ejemplo, se utilizó ampliamente en la prevención de infecciones durante la primera guerra mundial, antes del advenimiento de los antibióticos. La crema de Sulfadiazina de Plata [59] fue el agente antibacterial estándar en el cuidado de quemaduras hasta finales de 1990 [60,61]. Ahora existen otras opciones tales como vendajes impregnados con plata [62]. Con el desarrollo de los modernos antibióticos, el consumo de plata en aplicaciones médicas disminuyó. Sin embargo, recientemente ha habido un interés renovado en la plata como agente antimicrobial de amplio espectro, esto debido a las ventajas que la plata tiene sobre los antibióticos. Una de las cuales es la baja probabilidad de que los microorganismos desarrollen defensas contra los iones de plata, mientras que con los antibióticos esto sucede muy seguido.

Algunas propiedades importantes

Densidad del solido:	10.49 g·cm-3	Estructura cristalina:	FCC
Punto de Fusión:	961.78 °C	Radio atómico:	1.6 Armstrong
Capacidad Calorífica:	$(25 \ ^{\circ}C) \ 25.350 \ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Modulo de Young:	83 GPA

2.4.2. Efecto bactericida de los iones Ag^+

Los efectos antimicrobiales de los iones metálicos tales como Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Cu, Sn, Sb, Bi y Zn son bien conocidos. Sin embargo de todos los iones metálicos, los iones de plata son los más efectivos en el tratamiento antibacterial, puesto que requieren de extremadamente bajas concentraciones para ser microbiológicamente activos (0.01 ppb) [63,64].

Los iones de plata son un potente agente bactericida capaz de matar alrededor de 650 organismos causantes de enfermedad [65,66], algunas de las bacterias más importantes que elimina se muestran en la tabla 2.3. Otra ventaja importante de los iones de plata sobre otros agentes bactericidas es la baja probabilidad de que las bacterias puedan desarrollar defensas contra el ataque de los iones Ag⁺ debido a su mecanismo de triple acción, el cual se explica enseguida [67].

Bacterias Grampositivas	Bacterias Gramnegativas
Bacillus cereus	Acinetobacter calcoaceticus
Bacillus mycoides	Enterobacter aerogenes
Bacillus subtilis	Escherichia coli
Brevibacterium ammoniagenes	Klebsiella pneumoniae
Corynebacterium pseudodiptheriticum	Proteus vulgaris
Enterococcus faecalis	Pseudomonas aeruginosa
Micrococcus luteus	Providencia rettgeri
Staphylococcus aureus	
Streptococcus Pyogenes	

Tabla 2.2. Listado de algunas de las bacterias que eliminan los iones Ag⁺
El mecanismo de acción mediante el cual los iones de plata atacan y matan a las bacterias es conocido solo de forma parcial [68]. Se ha propuesto que los iones de plata interactúan fuertemente con los grupos tiol de las enzimas vitales y las inactiva [69,70]. Además, la evidencia experimental sugiere que el ADN pierde su habilidad de reproducción una vez que las bacterias han sido tratadas con los iones de plata [71]. Otros estudios han mostrado evidencias de cambios estructurales en la membrana celular, así como la formación de gránulos (densos en electrones) formados por plata y azufre [71,72]. Los iones plata además de interactuar con los grupos tiol, también pueden interactuar con otras funcionalidades químicas como grupos carboxílicos, hidroxilos, imidazoles, índoles, fosfatos y aminas [73]. En resumen, los iones de plata interfieren con la reproducción celular al atacar el DNA y RNA, dañar la pared celular y atacar las proteínas y enzimas vitales para la respiración y alimentación de las bacterias. Estos tres tipos de ataque sobre la bacteria hacen que sea casi imposible que esta desarrolle una resistencia biológica.

2.4.3. Efecto bactericida de las nanopartículas de Plata

Una nanopartícula de plata es un agregado de átomos de plata cuyas tres dimensiones en el plano cartesiano oscilan entre los uno y los cien nanómetros. El tamaño extremadamente pequeño de las nanopartículas de plata les hace exhibir propiedades diferentes a las de las partículas de mayor tamaño. Las nanopartículas de plata poseen un área superficial por unidad de volumen muy grande, lo cual les permite interactuar muy fácilmente con otras partículas e incrementar así su eficiencia antibacterial. Este efecto puede ser tan grande que un solo gramo de nanopartículas de plata es suficiente para dar propiedades antibacteriales a cientos de metros cuadrados de material de substrato.

La actividad antimicrobial de las nanopartículas de plata depende de la liberación de iones de plata Ag^+ a un ambiente patogénico. La liberación de estos iones de plata depende de la oxidación de la plata en estado elemental a las especies activas Ag^+ , lo cual es posible mediante la interacción de la plata con las moléculas de agua. La alta área superficial por unidad de volumen que posen las nanopartículas de plata es muy importante debido a que incrementa la velocidad a la cual los iones de plata se liberan. El factor clave en el diseño de materiales poliméricos que contienen nanopartículas de plata esta en lograr una liberación constante y prolongada de iones plata a una concentración biocida (0.1 ppb) [74].

No solo los iones de plata tienen la capacidad de matar a una gran variedad de microorganismos, las nanopartículas mismas pueden hacerlo también [68]. Las nanopartículas de plata en el rango entre los 1 a 10 nm tienen la capacidad de aferrarse sobre la superficie de la membrana celular y afectar funciones básicas, tales como respiración y permeabilidad. Además, las nanopartículas penetran dentro de las bacterias y causan daños al interactuar con los grupos funcionales que contienen azufre y fosforo presentes en una variedad de compuestos vitales tales como el ADN.

2.4.4. Aplicaciones antibacteriales de las nanopartículas de plata

Los productos comerciales que contienen nanopartículas de plata son una de las clases de nanoproductos con mayor crecimiento. Actualmente se emplean en gran variedad de productos comerciales, más que cualquier otro nanomaterial [75]. La mayoría de los nuevos productos que las contienen explotan la efectividad de la plata para matar un amplio rango de bacterias, incluyendo algunas de las cepas resistentes a los modernos antibióticos. Sin embargo, los avances en nanotecnología hasta el momento no proveen de métodos sencillos de incorporación de nanopartículas de plata en plásticos o fibras textiles [76].

Cientos de productos que contienen nanopartículas de plata se encuentran actualmente en el mercado y su cantidad esta aumentado rápidamente. En octubre del 2007, una búsqueda en Google de la palabra "nanosilver" arrojaba 3.5 millones de resultados. En Junio del 2009, esa misma búsqueda arrojo un resultado de 11.3 millones de resultados. Aproximadamente la mitad de esos resultados son acerca de productos que contienen nanopartículas de plata. Una encuesta reciente utilizó el internet en un intento de identificar a los productos que emplean nanopartículas de plata [77]. Los 240 productos que fueron identificados en la encuesta, la cual concluyó en septiembre del 2007, estuvieron limitados a solo aquellos productos que mencionaban explícitamente en su promoción publicitaria el uso de las nanopartículas de plata.

Medicina

En el área médica existe una gran variedad de productos que contienen nanopartículas de plata, y se espera que su uso continúe en crecimiento. El empleo de dispositivos médicos recubiertos con nanopartículas de plata parece estar ayudando a la reducción de infecciones [78]. Las superficies de materiales que se introducen al cuerpo de manera temporal o

permanente propician el crecimiento de comunidades microbiales también conocidas como biopelículas. Estas comunidades microbiales son las principales culpables de muchas infecciones que ponen en peligro la vida y que son particularmente difíciles de eliminar una vez que se establecen en el cuerpo humano. El empleo de un recubrimiento de nanopartículas de plata sobre la superficie de articulaciones artificiales, marcapasos, válvulas de corazón artificiales y catéteres, entre otros, tiene un gran potencial en la prevención del crecimiento de estos mortíferos microbios. Existen compañías que actualmente ofrecen al mercado varios tipos de catéteres con este tipo de recubrimiento, como los catéteres urinarios y de diálisis por ejemplo. Existen también gasas y vendajes impregnados con nanopartículas de plata las cuales en un principio eran solo empleadas para el tratamiento de quemaduras serias, pero recientemente se aprobó su venta al público para el tratamiento de heridas y eliminación de bacterias patogénicas [79].

Purificación de agua

Existen también productos que emplean nanopartículas de plata en sistemas de purificación de agua. El uso de filtros cerámicos que incorporan un recubrimiento de nanopartículas de plata se ha propuesto como una solución a pequeña escala a los problemas de tratamiento de agua para el consumo de billones de personas [<u>80</u>].

Productos de consumo

De acuerdo a la encuesta realizada por Emma Fauss de la Universidad de Virginia (Sep. 2007) [77], las nanopartículas de plata pueden encontrarse en una gran variedad de artículos de uso cotidiano. En la cocina por ejemplo, podemos encontrarlas en vajillas, palillos de dientes y en equipos para la preparación y almacenamiento de alimentos. Existen también lavadoras de platos y de ropa capaces de liberar y dispersar iones de plata en el agua. Las nanopartículas de plata se pueden encontrar además en artículos electrodomésticos como refrigeradores, aspiradoras, aires acondicionados, dispositivos de filtración de aire y teclados de computadora. Otros productos que pueden contener nanopartículas de plata incluyen pantuflas, calcetines, plantillas de zapatos, ropa interior para mujeres, ropa deportiva y accesorios para la cama como edredones, sabanas y colchas. Existen hasta chupones y biberones para bebes. Las nanopartículas de plata pueden ser encontradas también en artículos para el aseo e higiene personal como maquinas rasuradoras, jabones, cremas limpiadoras y suavizantes para la ropa. Las nanopartículas de plata se utilizan además como preservativo en

cosméticos donde se usan en combinación con nanopartículas de dióxido de titanio. Por último, se pueden conseguir a través de internet atomizadores de nanopartículas de plata para desinfectar y quitar el mal olor de las superficies de la cocina, baños y ropa para bebes.

2.4.5. Efectos a la salud personal

Se ha propuesto el uso de nanopartículas de plata como antibiótico y como preservativo, lo cual significa que las partículas estarán en contacto directo con los seres humanos. Esto hace importante el estudio de los efectos que las nanopartículas de plata pudieran tener sobre la salud de los humanos. Actualmente, existe poca investigación al respecto. Es mucho más la investigación enfocada a comprender propiedades útiles en nanotecnología, que la investigación relacionada a temas de toxicidad. Si las nanopartículas de plata llegaran a interferir con bacterias indispensables en la realización de funciones básicas en nuestro organismo, tales como la digestión de alimentos, esto podría llegar a ser fatal.

El articulo "In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles in Mammalian Germline Stem Cells" es uno de los pocos artículos que describe los efectos de las nanopartículas de plata sobre las células madre [81]. Si el linaje de la célula es afectado en forma negativa, esto podría causar mutaciones o cambios genéticos negativos en la descendencia. El artículo es un estudio que tiene el propósito de evaluar en vitro los efectos tóxicos de varios tipos de nanopartículas sobre células madre de espermatozoides de ratón. Se estudiaron los efectos que las nanopartículas de plata, molibdeno y aluminio causan sobre la morfología celular, la función mitocondrial y las fugas en la membrana. Los resultados finales mostraron que las nanopartículas de plata interfieren con el linaje de las células madre y fueron las más toxicas de las tres nanopartículas evaluadas.

Otra investigación acerca de los efectos que las nanopartículas de plata tienen sobre la salud de las personas fue realizada por el Hospital de la Universidad Odense. De acuerdo a su investigación, se encontró que a pesar de que la plata se acumula en el cuerpo, no hay evidencia de intoxicación o efectos laterales adversos. Se demostró además, que las nanopartículas de plata se liberan del cuerpo con el tiempo. Otras compañías tales como Samsung apoyan estas afirmaciones y declaran haber realizado pruebas de toxicidad a sus productos.

Parece imposible concluir si las nanopartículas de plata implican un riesgo a la salud o son inofensivas a los seres humanos. Sin embargo, no hay duda que las nanopartículas de plata pueden causar efectos no placenteros debido a su tamaño y propiedades. Su tamaño las hace fáciles de transportar tanto en el medio ambiente como en el cuerpo humano. Pueden entrar al tejido humano a través de los pulmones, la piel y la boca y esto pudiera causar problemas a la salud. Esto nos dice que es necesario llevar a cabo más estudios científicos antes de que sea éticamente justificable la comercialización de cualquier producto con nanopartículas. Si se mandan productos con nanopartículas al mercado antes de haber sido evaluados y después se demuestra que son tóxicos, esto podría causar un desaliento en el uso de estos productos.

2.5. Resinas de ABS

2.5.1 Composición y estructura

El ABS es un material compuesto constituido por partículas de hule dispersas en una matriz de copolimero de estireno y acrilonitrilo (SAN). Las partículas de hule son generalmente de butadieno (PB) o copolimero de butadieno y poseen cierto grado de entrecruzamiento para evitar su deformación permanente durante los procesos de transformación. Existe cierta cantidad de SAN que se encuentra injertado a las partículas de hule de la fase dispersa, actuando así como agente compatibilizante que mantiene unidas a ambas fases [82].



Figura 2.18. TEM de ABS producido por el proceso de emulsión. Partículas de hule sin oclusiones.



Figura 2.19. TEM de ABS producido por el proceso en masa. Partículas de hule con oclusiones.

La figura 2.18 muestra una micrografía de TEM de un ABS producido por el proceso de emulsión. Claramente se puede identificar la presencia de dos fases: una fase de polibutadieno y otra de SAN. La fase de polibutadieno es la fase dispersa (color gris), mientras que la fase en mayor proporción es de SAN (color blanco). En la figura 2.19 se muestra una micrografía TEM de un ABS producido mediante el proceso en masa. En este caso se puede observar que las partículas dispersas de polibutadieno presentan oclusiones en su interior. Estas oclusiones son de SAN y confieren al material mejores propiedades de resistencia al impacto que aquellas sin oclusiones.

Los tres monómeros a partir de los cuales se fabrican las resinas de ABS ofrecen flexibilidad en la confección de propiedades. El acrilonitrilo provee resistencia química, resistencia a la fatiga, dureza, rigidez, brillo y resistencia del fundido. El butadieno provee ductilidad a bajas temperaturas, flexibilidad y resistencia del fundido. El estireno provee facilidad de procesamiento, brillo, dureza, rigidez (figura 2.20). Los productores de ABS pueden variar las cantidades relativas de los tres componentes para obtener propiedades óptimas según la aplicación donde va a ser usado el material [83]. El estireno se encuentra entre un 40% y 60%, el acrilonitrilo entre un 15% y 35% y el butadieno entre un 5% y 30% [84].



Figura 2.20. Propiedades de los componentes del ABS

2.5.2. Propiedades Físicas

En la tabla 2.4 se muestran las propiedades mecánicas de algunos grados de ABS disponibles comercialmente. Como se puede observar, existe un amplio rango de valores que es posible obtener en sus propiedades [82].

Propiedades	Método	Medio	Alto	Resistente	Resistente	Alto
	ASTM	Impacto	impacto	al calor	a la flama	modulo ^a
Impacto Izod (J/m ^b)	D256	160-270	270-530	75-300	140-320	50-150
Esfuerzo a la cedencia (Tensión)	D638	35-30	30-45	35-60	35-45	65-95
(MPa ^c)						
Elongación a la ruptura (%)	D638	20-40	25-80	10-60	10-30	2-5
Esfuerzo a la cedencia (Flexión)	D790	55-75	50-75	55-90	55-75	95-160
(MPa ^c)						
Modulo en flexión (GPa ^d)	D790	2-3	1.5-2.5	2-3	2-2.5	4-9
HDT ^e (°C a 1825 KPa ^f)	D648	75-90	75-85	90-110	70-80	95-105
Temperatura Vicat (°C)	D1525	100-110	95-105	110-125	85-100	100-110
Dureza Rockwell	D785	100-115	80-110	105-115	95-105	110-115

Tabla 2.3. Propiedades de distintos grados de ABS

^aRelleno con \sim 10–30% fibra de vidrio.

^bPara convertir de J/m a ft·lbs/in., dividir entre 53.4.

^cPara convertir de MPa a psi, multiplicar por 145.

^dPara convertir de GPa a psi, multiplicar por 145,000.

^eSin templado y con 6.35-mm de espesor.

^fPara convertir de kPa a psi, multiplicar por 0.145.

Estas variaciones de propiedades se obtienen por medio de cambios en la concentración de los comonómeros en el sistema de polimerización, la incorporación de aditivos, o mediante la realización de cambios estructurales tales como: contenido de hule, grado de entrecruzamiento del hule, el tamaño de las partículas de hule y su distribución de tamaños, el nivel de SAN injertado en el hule y su composición, y el peso molecular y composición de la matriz de SAN. Dependiendo del método de polimerización es posible controlar también la cantidad relativa de SAN que se encuentra en forma matriz, oclusiones e injertos. Debido a esta amplia variedad de parámetros susceptibles a modificación, el ABS es un termoplástico de ingeniería versátil que puede ajustarse a un amplio rango de propiedades mecánicas y de flujo [82]. Además si se agregan los aditivos químicos adecuados se pueden obtener varios grados de resinas de ABS, de las cuales las de mayor importancia comercial se enlistan a continuación [83,84].

Grados de ABS

- Alto impacto
- Medio Impacto
- Retardante a la flama
- Resistente al calorExtrusión
- Impacto Alto brillo
- Invección
- Bajo Brillo
- Transparente
 - Transparente

2.5.3. Higroscopicidad

En el estudio de nanocompuestos de ABS/Ag resulta muy importante la capacidad de difusión del agua a través del polímero [85], es por ello que la propiedad higroscópica del ABS requiere particular atención.

La matriz del ABS, como mencionamos anteriormente, está formada por el copolimero de SAN, el cual es un copolimero termoplástico amorfo que contiene grupos polares en sus cadenas poliméricas. La presencia de estos grupos polares le confiere al SAN un carácter higroscópico. Entre mayor sea el contenido de acrilonitrilo en el SAN mayor es la cantidad de grupos polares presentes y por lo tanto mayor es la higroscopicidad. Debido a esta afinidad del agua por las cadenas de SAN, el ABS es también un material ligeramente higroscópico. Bajo condiciones de humedad relativa del 50%, el contenido de humedad del ABS oscila entre 0.3% y 0.6%, dependiendo del grado particular de ABS. En ambientes muy húmedos el contenido de humedad puede llegar a duplicarse, alcanzando valores entre 0.6% y 1.2% [82]. En la tabla 2.5 se muestran los valores de humedad de tres de las resinas de ABS comercializadas por BASF bajo el nombre de Terluran.

Aparte de la polaridad otro factor que afecta la absorción de agua de un material polimérico es su cristalinidad. Entre más cristalino un material sea más difícil es la difusión de agua a través de este. Para el Nylon por ejemplo se sabe que el agua se difunde solo a través de sus partes amorfas [85], aun así el Nylon es altamente higroscópico pues tiene una alta concentración de grupos polares a todo lo largo de sus cadenas. Para el caso del ABS el problema de la cristalinidad no está presente pues este es un material amorfo.

Tabla 2.4.	% de hun	nedad de algu	ınas resinas	de ABS m	nanufacturad	as por	BASF.
------------	----------	---------------	--------------	----------	--------------	--------	-------

	Terluran GP-22	Terluran GP-35	Terluran HI-10
50% humedad relativa	0.22	0.24	0.21
100% humedad relativa	1	0.95	1.03

2.5.4. Aplicaciones

El ABS grado impacto se utiliza en la fabricación de cascos de seguridad, tuberías y accesorios de tuberías, carcasas de artículos tales como aspiradoras, teléfonos y cámaras. El grado de alto brillo se utiliza en la fabricación de artículos electrodomésticos como caparazones de refrigeradores y lavadoras. Los grados de bajo brillo se utilizan en el interior

de automóviles y también en carcasas de aparatos electrodomésticos. Los grados de ABS retardantes a la flama se utilizan en carcasas de aparatos electrónicos tales como televisores, reproductores DVD, computadoras e impresoras. Los grados resistentes al calor tienden a ser usados principalmente en aplicaciones automotrices. Los grados de ABS transparente se utilizan para hacer partes claras de aparatos domésticos y de oficina.

El mercado automotriz es el mercado más importante del ABS. Las aplicaciones más importantes incluyen parillas de bocinas, manija de puertas, cubiertas de las puertas, paneles de instrumentos y consolas. El ABS también se usa en componentes exteriores, en partes eléctricas tales como carcasas de sistemas de navegación, sin mencionar cuando se utiliza en forma de aleación PC/ABS en aplicaciones interiores y exteriores.

ABS grado extrusión

El ABS puede ser extruido para formar perfiles tales como película, lámina, o tubos. En la mayoría de los casos las películas extruidas son posteriormente termoformadas para adquirir la forma final del producto. El ejemplo típico son los gabinetes de las puertas interiores de los refrigeradores. El ABS grado extrusión se distingue por su excelente termoformabilidad, lo cual disminuye los problemas de variación en espesores y deformaciones. En la figura 2.21 se muestran algunas de las aplicaciones principales del ABS grado extrusión.



Figura2.21. Aplicaciones del ABS grado extrusión. a) Gabinetes interiores de refrigeradores, b) bañeras, c) cubiertas de puertas, d) tubos y perfiles.

III. JUSTIFICACIÓN

Los productos comerciales que contienen nanopartículas de plata son una de las clases de nanoproductos con mayor crecimiento. La mayoría de los nuevos productos que las contienen explotan la efectividad de la plata para matar un amplio rango de bacterias, incluyendo algunas de las cepas resistentes a los modernos antibióticos. Sin embargo, los avances en nanotecnología hasta el momento no proveen de métodos sencillos de incorporación de las nanopartículas de plata a los plásticos.

Durante la última década se han desarrollado y estudiado diferentes métodos de síntesis e incorporación de nanopartículas de plata en materiales poliméricos. Entre los métodos más importantes se encuentran la polimerización in situ, la técnica sol-gel y el método de ablación con laser. El uso del ultrasonido en la síntesis de nanopartículas ha abierto nuevos caminos para la elaboración de nanocompuestos. Durante los últimos años ha surgido un especial interés por el estudio de la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas metálicas sobre diferentes sustratos cerámicos y poliméricos. La radiación ultrasónica de un líquido induce una cavitación acústica, es decir, la formación, crecimiento y colapso implosivo de microburbujas. Cerca de la interface entre un líquido y un sólido, el colapso de las cavidades genera microchorros, los cuales son lanzados a altas velocidades contra la superficie del sólido. La velocidad de estos microchorros es tan alta que provoca una adherencia firme de las nanopartículas sobre la superficie sólida del sustrato.

Cabe mencionar que una de las ventajas importantes del método sonoquímico es que permite sintetizar y depositar nanopartículas sobre la superficie de sustratos poliméricos en un procedimiento de una sola etapa. Además, las nanopartículas de plata interactúan sin problema con la humedad del medio y liberan los iones de plata al contacto con el agua. Por lo tanto, la difusión del agua dentro de la matriz polimérica no juega un papel importante en la liberación de los iones como cuando las nanopartículas se encuentran mezcladas con el polímero.

IV. <u>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</u>

Hipótesis

Mediante el empleo de la técnica sonoquímica es posible sintetizar nanopartículas de plata e incrustarlas sobre la superficie de una placa de ABS. Los nanocompuestos de ABS/Ag preparados mediante ésta técnica, tendrán propiedades bactericidas y fungicidas.

Objetivo General

Sintetizar y depositar nanopartículas de plata sobre placas de ABS mediante el método sonoquímico y determinar su actividad antimicrobiana.

Objetivos específicos

- Determinar el efecto que tienen las variables de reacción sobre la cantidad de plata adherida a las placas y el diámetro promedio de las nanopartículas.
- Determinar las condiciones óptimas de reacción mediante las cuales es posible obtener nanocompuestos de ABS/Ag con nanopartículas de plata (> 10 nm) bien dispersas y distribuidas sobre la superficie de las placas de ABS.
- Determinar el efecto que tiene el contenido de acrilonitrilo del ABS sobre la cantidad de plata adherida a las placas.
- Determinar el efecto que tiene el anhídrido itacónico sobre la cantidad de plata adherida a las placas de ABS.
- Elaborar un masterbatch mediante la técnica sonoquímica y diluirlo en un mini extrusor doble husillo y estudiar la dispersión de las nanopartículas de plata y compararla contra la dispersión obtenida con un masterbatch convencional.
- Evaluar la actividad fungicida y bactericida de las placas de ABS recubiertas sonoquímicamente, así como de las placas obtenidas mediante el mezclado en fundido de los masterbatch.

V. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos y Materiales

Para la síntesis de las nanopartículas de plata se utilizó AgNO₃ como precursor, Etilenglicol como reductor y PVP como estabilizante. Estos reactivos se compraron en grado analítico a Sigma-Aldrich y fueron usados sin mayor purificación. La pureza del AgNO₃ fue del 99+%. El etilenglicol fue anhidro y con 99.8% de pureza. El PVP fue de un peso molecular de 10,000 g/mol. Como catalizador se empleo una solución acuosa de NH₃ al 25% marca Merck. La reacción fue llevada a cabo en una atmosfera de argón grado UAP, con una pureza del 99.999%. Además de la síntesis de nanopartículas, también se utilizaron nanopartículas de plata manufacturadas por NanoAmor. Las nanopartículas tenían forma esférica y eran de 20 nm de diámetro, además contenían un recubrimiento de un 0.3% de PVP. Las nanopartículas poseían un área específica de 8 m²/g. Se usaron dos tipos de ABS de BASF con diferentes contenidos de acrilonitrilo: Terluran® BX-11000 y Terluran® GP-35. Los índices de fluidez medidos a 220°C y 10 kg fueron de 34 cm³/10min para la resina GP-35 y de 19 cm³/10min para la BX-11000. Las resinas se adquirieron en forma de pellets de entre 2 y 3 mm de diámetro.

5.2. Equipo

La síntesis de nanopartículas de plata se realizó en presencia de radiación ultrasónica. Para esto se utilizó un sonificador marca Misonix, modelo s-4000, con una frecuencia de operación de 20 kHz, una intensidad de 750 Watts, un cuerno ultrasónico de geometría escalonada (step horn) de ½ de pulgada de diámetro y una punta reemplazable de aleación de titanio. Las reacciones se llevaron a cabo dentro de un tubo de ensayo de 50 ml, bajo un flujo constante de argón. Con el propósito de controlar la temperatura del sistema, el tubo de ensaye se mantuvo dentro de un baño con hielo, ver figura 5.1.

Para la determinación del contenido de plata se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian 250. Las micrografías SEM de los nanocompuestos fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JOEL JSM-7401. El tamaño

de las nanopartículas se midió empleando el software de análisis de imágenes ImageJ. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro FTIR Nexus 470. La determinación del contenido de acrilonitrilo de las resinas de ABS se realizó en un equipo MicroKjeldahl marca Labconco, el cual constó de un Micro Digestor modelo 6030000 y un Micro Destilador RapidStill I modelo 6500000. Las micrografías TEM se obtuvieron de un microscopio marca FEI modelo TITAN-300 a 300 kV. Los análisis de rayos X, se obtuvieron de un Difractómetro SIMENS modelo D–5000. Los análisis de espectroscopia Raman se obtuvieron con un Microscopio Raman in Via marca Renishaw. El mezclado en fundido se realizó en un DSM Xplore y en un extrusor doble husillo marca Haake (D=30 mm, L/D=10).



Figura 5.1. Sistema de reacción para la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre la superficie de ABS.

5.3. Metodología

La metodología empleada para la elaboración y caracterización de los nanocompuestos de ABS/Ag se muestra en la figura 5.2. Como se puede observar en el diagrama, la sección experimental comprendió de cinco etapas.



Figura 5.2. Metodología experimental para la elaboración y caracterización de nanocompuestos de ABS/Ag

En la primera etapa se realizó la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre la superficie de una placa de ABS. En esta etapa se realizó un estudio completo del efecto de las variables de reacción sobre la morfología de los nanocompuestos obtenidos, esto con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de reacción. Las técnicas de caracterización empleadas en el estudio morfológico fueron SEM, EDX y Absorción Atómica. Además, se utilizó el software ImageJ para medir tamaños de partícula y obtener los

histogramas correspondientes. Una vez determinadas las condiciones óptimas de reacción, se elaboraron cantidades suficientes de material para su caracterización microbicida.

La segunda etapa de la experimentación consistió en elaborar un masterbatch de ABS/NanoAg mediante la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre la superficie de pellet pulverizados. En este caso solo se emplearon las condiciones de operación óptimas determinadas en la etapa anterior y se analizó su morfología y composición mediante SEM, EDX y Absorción Atómica.

Las etapas 3 y 4 de la investigación consistieron en la elaboración de nanocompuestos ABS/Ag mediante la técnica de mezclado en fundido. En la etapa 3 se utilizó el masterbatch fabricado mediante la técnica sonoquímica, mientras que en la etapa 4 se mezcló directamente la nanopartícula comercial con la resina. En ambos casos se estudió la morfología de los nanocompuestos y se comparó la diferencia entre ellos.

Finalmente, en la etapa 5 se seleccionaron los mejores nanocompuestos obtenidos y se realizaron estudios antibacteriales, estructurales (TEM, XDS, Raman) y mecánicos (Tensión e impacto).

5.4. Preparación de Nanocompuestos de ABS/NanoAg

5.4.1 Síntesis y Deposición Sonoquímica de NanoAg sobre placas de ABS

Como se mencionó anteriormente, la primera etapa de ésta investigación consistió en la elaboración de nanocompuestos de ABS/Ag mediante el empleo de una técnica sonoquímica. Esta técnica ha sido utilizada ampliamente por Gedanken y colaboradores para la elaboración y estudio de varios tipos de nanocompuestos [52-57]. La técnica permite la síntesis de nanocompuestos en un proceso de un solo paso. Es decir, las nanopartículas se sintetizan y se depositan sobre la superficie de un sustrato en un mismo proceso batch, ver figura 5.1. Durante la síntesis de las nanopartículas, el crecimiento y colapso implosivo de las microburbujas generadas por el ultrasonido, evitan la aglomeración de las nanopartículas recién formadas y las incrustan sobre la superficie del sustrato polimérico [55].

5.4.1.1. Elaboración de placas

La elaboración de las placas de ABS se llevó a cabo mediante el proceso de moldeo por compresión. Se utilizaron dos prensas hidráulicas marca Phi, modelo Q230H, una para calentar y la otra para enfriar. La prensa de calentamiento se fijó a una temperatura de 210 °C. Se introdujo un molde de placas de 1 mm de espesor y se dejó calentar por alrededor de 5 minutos hasta estabilizarse la temperatura. Posteriormente, se sacaron los moldes calientes y se colocó una película de PET mylar® sobre una de las caras internas. Para evitar que la resina de ABS se pegara a la película de PET, se adicionó una pequeña cantidad de líquido desmoldante. Se pusieron 30 gr de resina sobre la película, después se colocó otra película de PET y finalmente la otra cara del molde. El molde se introdujo a la prensa y se aplicó el perfil presiones mostrado en la tabla 5.1. El enfriamiento se llevó a cabo en una segunda prensa la cual contaba con flujo de agua interno como medio de enfriamiento.

Tabla 5.1. Perfil de presiones empleado para la elaboración de placas de ABS mediante el proceso de moldeo por compresión

Calentamiento	Enfriamiento
• 4 min de reblandecimiento sin presión.	• 4 min con 30 toneladas de presión.
 1 min con 5 toneladas de presión. 1 min con 10 toneladas de presión. 	
• 1 min con 15 toneladas de presión.	
• 1 min con 30 toneladas de presión.	

Las placas obtenidas por el proceso de moldeo por compresión se cortaron posteriormente en cuadritos de 1 cm^2 , esto con el propósito de poder introducirlas dentro del tubo de ensaye donde la reacción sonoquímica se llevó a cabo.

5.4.1.2. Sistema de Reacción

En la figura 5.3, se muestra el sistema de reacción empleado durante la síntesis de nanocompuestos de ABS/Ag. La reacción se llevó a cabo dentro de un tubo de ensaye con capacidad de 50 ml. Las placas de ABS se introdujeron dentro del tubo junto con 40 ml de una solución acuosa de nitrato de plata y etilenglicol. La mezcla se purgó burbujeando argón una hora antes del experimento, esto con el propósito de eliminar el oxigeno disuelto en el agua. Durante el experimento, la mezcla se irradió con ultrasonido de alta intensidad y se continuó burbujeando argón en la solución. Después de los primeros 5 min de radiación ultrasónica, se

adicionó hidróxido de amonio al 24% en una relación $NH_4OH:AgNO_3$ de 2:1. Después del tiempo de radiación establecido en el diseño de experimentos, las placas se lavaron, se secaron a 80°C por 24 h y se guardaron en un desecador.

En todos los casos se introdujeron 24 placas cuadradas de ABS de 1 cm² de área cada una y un espesor de 1 mm. La relación de etilenglicol/agua fue siempre de 1:9. El tubo de reacción se mantuvo siempre sumergido en un baño con hielo durante el tiempo del experimento. La concentración de AgNO₃ se vario según el diseño de experimentos mostrado en la siguiente sección. Los nanocompuestos obtenidos se lavaron con agua y etanol. La intensidad y duración de la radiación ultrasónica se vario también de acuerdo al diseño de experimentos.



Figura 5.3. Sistema de reacción para la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre la superficie de las placas de ABS.

5.4.1.3. Diseño de experimentos

Con el propósito de estudiar el efecto de las principales variables de proceso en la morfología y concentración de plata de los nanocompuestos, se realizaron dos diseños de experimentos. El primer diseño de experimentos (tabla 5.2) tuvo como propósito estudiar el efecto de la concentración de AgNO₃, la temperatura de la solución y el tiempo de radiación ultrasónica en los tamaños de nanopartículas obtenidos y en la concentración de plata presente en los nanocompuestos. El segundo diseño de experimentos (tabla 5.3) tuvo como propósito estudiar el efecto del empleo de una resina de ABS con menor contenido de acrilonitrilo, el empleo de PVP como agente estabilizante, el empleo de anhídrido itacónico como agente de

acoplamiento, el empleo de nanopartículas de plata de NanoAmor y el efecto en la disminución en la intensidad del ultrasonido. El efecto en la morfología y concentración de plata fue también analizado. Cabe señalar que el primer diseño de experimentos sirvió como base para definir las condiciones óptimas de concentración de AgNO₃, temperatura de la solución y tiempo de sonificación. Tales condiciones fueron utilizadas en el resto de los experimentos.

A menos de que se especifique lo contrario, en todos los experimentos se uso un volumen de reacción de 40 ml, una intensidad de ultrasonido del 60% y 24 placas de ABS GP-35. El PVP, las nanopartículas de NanoAmor y el anhídrido itacónico se probaron solo en los experimentos 12, 13 y 14, respectivamente.

En la tabla 5.2 se muestra el Diseño de Experimentos I. Como se puede observar solo se hicieron dos experimentos a temperaturas de 80 °C, pues el propósito fue comprobar que las temperaturas altas generan partículas muy grandes con malas propiedades antibacteriales, tal como se menciona en la literatura [55]. En cuanto al tiempo de sonificación se exploraron todas las concentraciones a tiempos de 2 y 4 h.

Experimento No.	Concentración (M)	Temperatura (C)	Tiempo sonificación (hr)
1	0.05	30	2
2	0.05	30	4
3	0.05	80	2
4	0.05	80	4
5	0.01	30	2
6	0.01	30	4
7	0.02	30	2
8	0.02	30	4

Tabla 5.2. Diseño de Experimentos I

En la tabla 5.3 se muestra el Diseño de Experimentos II. La concentración de $AgNO_3$, temperatura y tiempo de sonificación empleados en estos experimentos fueron los mismos y corresponden a aquellos valores encontrados como óptimos a partir del Diseño de Experimentos I.

Experimento	Variables	T(C) y	[AgNO3]
No.		t(min)	(M)
9	Cambio de Resina GP-35 por BX-11000	Óptimos	Óptimos
10	Disminución de intensidad de 60% a 40%.	Óptimos	Óptimos
11	Uso de agente estabilizante (PVP 10,000 g/mol)	Óptimos	Óptimos
12	Uso de nanopartículas de NanoAmor (esferas de 20 nm)	Óptimos	
13	Uso de agente de acoplamiento (Anhídrido Itacónico)	Óptimos	Óptimos

Tabla 5.3. Diseño de Experimentos II

En la tabla 5.4 se muestra la receta para preparar cada una de las soluciones utilizadas en los experimentos.

Tabla 5.4. Soluciones de AgNO₃ y Etilenglicol

$[AgNO_3](M)$	Etilenglicol (ml)	Agua (ml)	AgNO ₃ (gr)	NH ₄ OH (ml)
0.01	4	36	0.0679	0.06
0.02	4	36	0.1359	0.12
0.05	4	36	0.3397	0.30

*El NH₄OH se adiciona cinco minutos después de iniciado el experimento

5.4.2. Elaboración de masterbatch mediante el método sonoquímico

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación fue el de elaborar un masterbatch mediante la técnica sonoquímica y diluirlo en un mini extrusor doble husillo, esto con el propósito de estudiar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica. Debido a la poca profundidad de los canales del mini extrusor, los pellets debieron ser previamente pulverizados en un molino. Una vez pulverizados los pellets estos fueron recubiertos con nanopartículas de plata mediante la técnica sonoquímica expuesta en la sección anterior. Se probó con dos tipos de resina de ABS: terluran® GP-35 y BX-11000.

5.4.2.1. Pulverización de Pellets

Para pulverizar los pellets de ABS se utilizó un molino marca Retsch con una rejilla del número 1.5. El equipo se operó a 14,000 rpm. Una vez pulverizados los pellets, la resina se tamizó empleando mallas de 18, 20 y 24 hilos por pulgada cuadrada. La resina atrapada en la malla número 20 fue la que se utilizó en la elaboración del masterbatch.

5.4.2.2. Sistema de Reacción

En la figura 5.4 se muestra el sistema de reacción empleado en la preparación del masterbatch. La diferencia de este sistema con respecto al mostrado en la figura 5.3 fue la presencia de una malla entre la resina y la punta del cuerno ultrasónico. El propósito de la malla es el de mantener a los pellets sumergidos en la solución. La resina pulverizada, a diferencia de las placas de ABS, tiende a flotar en la superficie de la solución. La densidad del ABS es ligeramente mayor a la del agua, por lo tanto lo normal es que esta se vaya al fondo de la solución; sin embargo esto no sucede cuando la resina se encuentra pulverizada.



Figura 5.4. Sistema de reacción para la preparación del masterbatch de ABS/NanoAg.

Al igual que en el caso de las placas de ABS (sección 5.4.1), la reacción se llevó a cabo dentro de un tubo de ensaye con capacidad de 50 ml. Se pesaron 2.5 g de ABS pulverizado y se introdujeron dentro del tubo de ensaye, posteriormente se colocó la malla de separación y se vertieron los 40 ml de la solución acuosa de nitrato de plata y etilenglicol. La mezcla se purgó burbujeando argón una hora antes del experimento, esto con el propósito de eliminar el oxigeno disuelto en el agua. Durante el experimento, la mezcla se irradió con ultrasonido de alta intensidad y se continuó burbujeando argón. Después de los primeros 5 min de radiación ultrasónica, se adicionó hidróxido de amonio al 24% en una relación NH₄OH:AgNO₃ de 2:1. Al final de la reacción, la resina se lavó y se dejó secar a 80°C por 24 h. El masterbatch así producido se guardó en un desecador.

La relación de etilenglicol/agua fue siempre de 1:9. El tubo de reacción se mantuvo siempre sumergido en un baño con hielo durante el tiempo del experimento. La concentración de AgNO₃, la temperatura de la solución y el tiempo de reacción empleados, fueron aquellos determinados como óptimos según los experimentos de la sección 5.4.1.

5.4.3. Mezclado en Fundido

5.4.3.1. Mezclado del Masterbatch preparado por método sonoquímico.

Los masterbatch elaborados mediante la técnica sonoquímica fueron diluidos a una concentración de 0.1 % en peso mediante el empleo de un mini-extrusor doble husillo marca DSM Xplore, ver figura 5.5. La capacidad máxima de mezclado del DSM en modo batch fue de 5 cm³. En todos los casos se empleó un tiempo de residencia de 5 minutos, una temperatura del barril de 220 °C, y una velocidad de 100 rpm. Para evitar la descomposición de la resina se utilizó una atmosfera de nitrógeno dentro de la cámara de mezclado. Al terminar el tiempo de residencia, se abrió una válvula localizada frente a los tornillos y el material se extrajo en forma de tira cilíndrica. Una vez frías, las tiras cilíndricas se peletizaron y se elaboraron probetas para su posterior estudio morfológico.



Figura 5. 5. Mini-extrusor doble husillo DSM Xplore.

5.4.3.2. Mezclado de Nanopartículas de plata comerciales con ABS.

Para efectos comparativos, las nanopartículas de plata de "NanoAmor" se mezclaron también con los dos tipos de resina de ABS a la misma concentración de 0.1 % en peso. Para esto, se

utilizó el mismo mini-extrusor DSM y las condiciones de operación empleadas en la sección 5.4.3.1.

5.5. Caracterización de resinas

5.5.1. Espectroscopia IR

Esta técnica se empleo para corroborar la presencia de los grupos funcionales característicos de las resinas de ABS. El análisis se realizó en un espectrómetro FTIR Nexus 470. El equipo se operó en modo transmisión, a una resolución de 4 cm⁻¹ y a un número de barridos de 32. Las muestras de ABS se analizaron después de ser transformadas en películas ultra delgadas.

5.5.2. Microscopia de barrido electrónico (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401 para el estudio morfológico de las resinas de ABS: Terluran® GP-35 y BX-11000. Las micrografías se obtuvieron operando el microscopio en modo LEI (electrones secundarios bajos), a una distancia de trabajo de 6.0 mm, un voltaje de 30.0 kV y a 20,000 amplificaciones. Se aplicó un recubrimiento de oro-paladio previamente a las muestras.

Las resinas de ABS analizadas por STEM fueron previamente acondicionadas para su análisis como se indica a continuación. Se realizaron microcortes de aproximadamente 70 nm de espesor y se depositaron en una rejilla de cobre. Los cortes se realizaron en un equipo ultramicrotomo criogénico marca Leica modelo EMFCS Ultra. Con el propósito de diferenciar entre la fase de hule y la fase de SAN, los microcortes se tiñeron con treta óxido de osmio. Este último tiñe sólo la fase elastomérica y permite diferenciarla del SAN.

5.5.3. Adsorción de agua

La medición de la cantidad de agua absorbida en el ABS se realizó de acuerdo a la norma ASTM D570-98. De forma idealizada, la difusión de líquidos a través de materiales poliméricos se puede considerar como una función directa de la raíz cuadrada del tiempo de inmersión. Es decir entre mayor sea el tiempo durante el cual un material se encuentre sumergido en agua, mayor será la difusión de agua hacia este. Sin embargo, existe un punto en el cual el material no absorberá más agua, es decir un punto de saturación. El tiempo de

saturación depende fuertemente del espesor del espécimen. Por ejemplo, la tabla 5.5 muestra el tiempo aproximado de saturación para varios espesores de nylon 6.

	r_{I}
Espesor (mm)	Tiempo típico de 95% de saturación (h)
1	100
2	400
3.2	1000
10	10000
25	62000

Tabla 5.5. Tiempo de saturación de varios espesores de Nylon-6

Como lo indica la norma ASTM D570-98, se fabricaron discos de 50.8 mm (2in) de diámetro y 3.2 mm (1/8 in) de espesor mediante moldeo por inyección. Antes de iniciar la prueba los discos fueron secados al vacio en una estufa a una temperatura de 50° C por 24 horas. Posteriormente, se registró el peso inicial de los discos y el peso después de sumergirlos en agua por un periodo de 24 horas.

5.5.4. Determinación del contenido de Acrilonitrilo mediante el método Kjeldahl

El Método Kjeldahl es un proceso de análisis químico para determinar el contenido de nitrógeno de una sustancia química. Este método se basa en la digestión de la muestra en acido sulfúrico concentrado a ebullición, con la adición de un catalizador. El nitrógeno contenido en la muestra se convierte en ion amonio el cual se transforma en amoniaco, destila y recoge sobre una solución acida. Finalmente, el amoniaco recogido se determina por valoración acido-base. El procedimiento detallado se anexa en el apéndice B.

El porcentaje de nitrógeno se obtiene utilizando la siguiente fórmula:

$$\%N = \left[\frac{(V_1 - V_2) \times N \times 1.4007}{W}\right]$$

V₁: Volumen de H₂SO₄ utilizado en la titulación de la solución problema.

V₂: Volumen de H₂SO₄ utilizado en la titulación del blanco.

N: Normalidad del H₂SO₄.

 $(V_1-V_2)N$: mili-equivalentes de H₂SO₄.

W: peso en gramos de la muestra.

El factor 1.4007 es el resultado de la conversión de mili-equivalentes de H_2SO_4 a gramos de N y de la multiplicación por cien para pasar a porcentaje. El contenido de nitrógeno calculado se multiplica por 53/14 para obtener el contenido de acrilonitrilo en la muestra. El factor anterior se obtiene de las siguientes relaciones molares.

<u>x g Nitrógeno</u>	1 m <u>ol_Nitrógeno</u>	ſ	1 mo <u>l_Acrilonitrilo</u>	L	53 g Acrilonitrilo
	14 <u>g Nitrógeno</u>		1 mol Nitrogeno		1 mol <u>Acrilonitrito</u>

Por lo tanto la concentración de acrilonitrilo en el ABS es igual a:

$$\% A crilonitrilo = \left[\frac{(V_1 - V_2) \times N \times 1.4007}{W}\right] (53/14)$$

5.6. Caracterización de nanocompuestos

5.6.1. Contenido de plata (Absorción Atómica)

La concentración de plata presente en los nanocompuestos fue determinada mediante absorción atómica. El espectrofotómetro de absorción atómica utilizado fue un VARIAN SPECTRO, modelo AA250-PLUS. El análisis se realizó empleando una lámpara emisora de una longitud de 328.1 nm en atmosfera de flama aire-acetileno.

La preparación de las muestras para el análisis de absorción atómica se describe a continuación. Primero se pesaron aproximadamente 0.5 g del nanocompuesto en vasos de precipitados de 50 ml. Posteriormente, se adicionaron 5 ml de ácido nítrico 1:1 a cada vaso. Los vasos de precipitados se pusieron a calentar hasta alcanzar el punto de ebullición. Se puso un vidrio de reloj encima de cada vaso para evitar la pérdida de vapores. Se dejó hervir por una hora para asegurar que toda la plata de los nanocompuestos se disolviera en el ácido. Finalmente las soluciones ácidas se aforaron a 50 ml y se llevaron al espectrofotómetro para ser analizadas.

5.6.2. Tamaño de partículas y morfología (FESEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401 para la medición y estudio morfológico de las nanopartículas sobre la superficie de las placas de ABS. Las micrografías se obtuvieron operando el microscopio en modo SEI (electrones secundarios), a una distancia de trabajo de 7.0 mm, un voltaje de 15.0 kV y a amplificaciones entre los 20,000 y 150,000 aumentos. Se obtuvo también información sobre la composición química de los nanocompuestos mediante la realización de microanálisis empleando la técnica de difracción de rayos X de energía dispersiva (EDX).

Para el análisis de las placas de ABS recubiertas con nanopartículas de plata, no se requirió mayor preparación de las muestras más que la aplicación de un recubrimiento de oro paladio. Para el caso de las muestras obtenidas por mezclado en fundido fue necesario realizar microcortes de aproximadamente 70 nm de espesor y depositarlos sobre rejillas de cobre. Los cortes se realizaron en un equipo ultramicrotomo criogénico marca Leica modelo EMFCS Ultra. Posteriormente, los cortes se tiñeron con tetra óxido de osmio con el propósito de diferenciar entre las fases de hule y de SAN.

5.6.3. Morfología (TEM, XDS)

Con el propósito de estudiar la estructura cristalina y morfología de los cristales de plata, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca FEI modelo TITAN-300 a 300 kV. Las imágenes fueron registradas en una cámara CCD cerca del foco de Scherzer y subsecuentemente analizadas usando el software Digital Micrograph. Los análisis de rayos X, se obtuvieron de un Difractómetro SIMENS modelo D–5000.

5.6.5. Espectroscopia Raman

El análisis mediante Espectroscopia Raman se llevó a cabo en un Microscopio Raman in Via marca Renishaw equipado con un laser de Ar⁺ con una longitud de onda de 514.5 nm. Se analizó solamente el recubrimiento de nanopartículas de plata depositado sobre la superficie de las placas de ABS. Las muestras no requirieron de ningún tratamiento previo.

5.6.6. Pruebas mecánicas

Con el propósito de determinar el efecto que las nanopartículas de plata tienen sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de ABS/Ag preparados mediante el mezclado en fundido, se realizaron pruebas de resistencia a la tensión y al impacto.

Los nanocompuestos fueron preparados de la siguiente manera. Las nanopartículas de plata de "NanoAmor" fueron mezcladas en fundido con las resinas de ABS (Terluran® GP-35 y BX-11000) a una concentración de 0.1% en peso. Para lograr esto, primero se preparó un concentrado con 5% de nanopartículas de plata en un mini-extrusor doble husillo co-rotatorio, marca DSM Xplorer y después se mezcló este concentrado con la resina virgen en un extrusor doble husillo más grande marca Haake (D=30 mm, L/D=10). El mini-extrusor se operó en modo continuo a 50 rpm y una temperatura de barril de 220 °C. El extrusor Haake se operó a 250 rpm, 220 °C y a una velocidad de alimentación de 1000 g/h. Finalmente, se inyectaron probetas para las pruebas de tensión e impacto en una inyectora Arburg Allrounder 305-210-700. Estos equipos de procesado se encuentran en la Universidad de Texas en Austin en el Laboratorio de procesamiento de plásticos.

Las pruebas de tensión fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM D-638 y las pruebas de impacto de acuerdo a la norma ASTM D-256.

5.6.7. Pruebas antimicrobiales

Para el estudio de la actividad antimicrobial, se seleccionaron sólo aquellos nanocompuestos con una buena dispersión, distribución y diámetros de nanopartícula entre los 20 y 60 nm. Además, también se estudio la actividad antimicrobial de los nanocompuestos preparados mediante mezclado en fundido. Los análisis antimicrobiales fueron realizados en el Laboratorio de Investigación Clínica de la Universidad Autónoma de Coahuila.

5.6.7.1. Material y Equipo para análisis antimicrobiales

Equipo:

- Campana de flujo laminar VECO (Serial 5443)
- Espectrofotómetro SPECTRONIC GENESYS 336001 (Serial 3V09275006)

- Agitador Vortex (Serial 3214E)
- Autoclave JORSAN HGEC6610 (Serial 319PSS)
- Incubadora de Laboratorio (Serial 026010832).

Materiales:

- Agar Dextrosa Sabouraud (MCD LAB. L70310C037)
- ➤ Agar MacConkey (MCD LAB. L71110A074).
- Agar Sal y Manitol (BIOXON)
- ➢ Sol. Buffer BASO₄ pH 6.86 ± 0.02 (L10021376).
- Cultivos frescos de 18-24 horas en medio sólido de Aspergillus niger, Escherichia coli y Staphylococcus aureus..
- Placas de agar específico para cada microorganismo, con un espesor de 4 mm (24 ml de medio en placas de Petri de 90 mm de diámetro).
- Tubos con solución salina (0.85-.9 % NaCl) estéril.
- Pipetas Pasteur estériles.
- Tubos con estándar de McFarland 0.5.
- Asa bacteriológica.
- Regla milimétrica.

5.6.7.2. Análisis cualitativo

Se utilizó el método de difusión en agar para la determinación cualitativa de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos de ABS/Ag. El método de difusión en agar consistió en colocar el material antimicrobiano directamente en la superficie del agar. Al contacto con el agar, el agente antimicrobiano se difundió fuera de la muestra. Después de transcurrido el período de incubación, se midió el diámetro de la zona de inhibición alrededor de las muestras. El tamaño de la zona de inhibición es inversamente proporcional a la concentración mínima inhibitoria (CMI.) A continuación se describe el procedimiento empleado para la preparación de los inóculos de Aspergillus niger, Escherichia coli y Staphylococcus aureus.

<u>Aspergillus niger</u>

A partir de un cultivo fresco (18-24 Horas) en placa, se tomaron con asa cultivo, 5 UFC en un tubo con solución salina estéril 0.9%, se incubaron a 35° C durante 2 horas. La turbidez se ajusto con BaSO₄ hasta una escala 0.5 de McFarland. La densidad del inóculo se verificó mediante un espectrofotómetro a una longitud de onda de 625 nm y una absorbancia de entre 0.8 y 0.10. De esta forma, se obtuvo una suspensión de 1.5 UFC/ml. Se prepararon 6 alícuotas de la muestra. Esta suspensión se utilizó en los primeros 15-30 minutos, para la preparación de las placas de cultivo. Mediante un hisopo de algodón estéril, se tomó la muestra, retirando el exceso de líquido al presionar contra las paredes del tubo.

En una base de agar Dextrosa Sabouraud con un pH de 5.6 ± 0.2 , preparado de acuerdo al estándar del fabricante, y esterilizado a 121 °C a 15 libras, colocado en cajas Petri e incubado durante 24 horas previas a la siembra para control de calidad, se realizó la siembra de la muestra mediante el método de estriado. Se incubó en una temperatura de 35-37 °C durante 24 horas, después de las cuales se colocó en cada caja de Petri con el hongo, cada una de las muestras tratadas y el banco correspondiente. El diámetro de inhibición se midió con una regla milimétrica al milímetro más cercano.

Escherichia coli

Con pocas excepciones, el procedimiento que se siguió para preparar el inóculo de E. Coli fue el mismo al que se empleó para preparar A. Niger. Para la bacteria E. Coli, se utilizó un agar MacConkey, una temperatura de incubación de 37 °C y una humedad relativa de 90%. Las lecturas y los cálculos se realizaron también mediante la misma metodología.

Staphylococcus aureus

En una base de agar de Sal y Manitol se realizó la misma metodología, excepto que este microorganismo se incubó a una temperatura constante de 37 °C y una humedad relativa de 90%. Las lecturas y los cálculos se realizaron mediante la misma metodología.

5.6.7.3. Análisis cuantitativo

Para la determinación del porciento de inhibición de los microorganismos, se empleó el método de suspensión cuantitativa por dilución y conteo. Este método consistió en determinar cuantitativamente la concentración de los microorganismos antes y después de la exposición

al agente antimicrobiano. La concentración de los microorganismos se midió en unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/ml.) El porcentaje de inhibición del microorganismo se calculó en base a la siguiente ecuación.

$$\% I = \frac{(B-A)}{B} X100$$
 Ecuación 5.1

% I = Porcentaje de inhibición

- A = Promedio UFC viables en muestras tratadas
- B = Promedio UFC viables en muestras control o blancos.

Para la determinación del crecimiento bacteriano por el método de suspensión cuantitativa por dilución y conteo, se utilizaron los tubos que contenían solución de NaCl al 0.9% con el inóculo bacteriano, se agitaron en agitador vortex durante 2 h a 37 °C.

La concentración del inóculo se controló al realizar diluciones decimales seriadas 1:10 y sembrar 0.1 ml de las diluciones 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ en una placa de agar Dextrosa Sabouraud para cada una de las 6 muestras. Las placas se incubaron a 37 °C durante 24 h. Todos los inóculos se utilizaron dentro de la primera hora de preparados y se consideraron válidos los conteos entre 20 y 200 UFC/ml.

Se tomó una alícuota de 10 ml de cada tubo, se realizaron diluciones seriadas en solución salina 1/10 (hasta 10⁻⁶), y se sembró en placas de agar Dextrosa Sabouraud. Después de 24 h de incubación a 37 °C, se contaron las colonias y las unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/ml), a partir del conteo de colonias y la dilución respectiva.

5.6.7.3. Cinética de inhibición de A. Niger.

- 1. Se colocaron 2.5 g del polvo en 100 ml de agua destilada y se mezcló perfectamente.
- 2. Se esterilizó el medio a 121°C por 15 minutos.
- 3. Inmediatamente después de esterilizar en autoclave, se dejo enfriar.
- Se inoculó con 1.0 ml de la suspensión de esporas del hongo A. Niger y se mantuvo a 37 °C a una velocidad de agitación de 100 rpm durante tiempos de 24, 48 y 72 horas.

5. Al finalizar el período de crecimiento, el caldo de cultivo se separó por filtración obteniendo la biomasa micelar y el filtrado. Posteriormente, se reportó la biomasa micelar en peso seco.

Se calculó el porcentaje de inhibición de acuerdo a la ecuación 5.1. Donde: B es el peso de la biomasa para la muestra de referencia (sin recubrimiento de nanopartícula de plata) y A es el peso de la biomasa para el nanocompuesto estudiado. La biomasa se reporta en peso seco. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

VI. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1. Caracterización de resinas de ABS

Como se mencionó en la sección 2.5.1, el ABS es un material compuesto constituido por partículas de hule dispersas en una matriz de copolimero de estireno y acrilonitrilo (SAN). Las partículas de hule son generalmente de polibutadieno o copolimero de estireno/butadieno y poseen cierto grado de entrecruzamiento para evitar su deformación permanente durante los procesos de transformación. Existe cierta cantidad de SAN que se encuentra injertado en las partículas de hule de la fase dispersa, actuando así como agente compatibilizante que mantiene unidas a ambas fases [82].

Con el propósito de estudiar la morfología y composición química de las resinas de ABS, Terluran® GP35 y Terluran® BX-11000, se usaron las siguientes técnicas de caracterización. Se analizó la morfología de las partículas de hule dispersas sobre la matriz de SAN mediante microscopia de barrido electrónico. Se determinaron los grupos funcionales presentes en el ABS mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR. Se determinó el contenido de acrilonitrilo de las resinas mediante el método de Kjeldhal. Se realizaron pruebas de resistencia a la tensión e impacto mediante las normas ASTM D 638 y ASTM 256. Por último, se determinó la capacidad de absorción de agua de las resinas a 24 horas y hasta el punto de saturación de acuerdo a la norma ASTM D 570.

En la figura 6.1 se presentan las micrografías de las resinas de ABS obtenidas mediante la técnica de microscopia de barrido electrónico. La fase obscura corresponde a la fase de hule. Como se puede observar las partículas de hule poseen una morfología sin oclusiones, típica de un proceso de emulsión (sección 2.5.1). Una diferencia notoria entre la resina Terluran GP-35 y Terluran BX-11000, es la cantidad de partículas de hule presentes en la matriz. La resina GP-35 tiene menor cantidad de partículas dispersas en la matriz comparada con la BX-11000. Como veremos más adelante, esto se refleja en las propiedades mecánicas de ambas resinas.



Figura 6.1. Micrografías de barrido electrónico de ABS: A) Terluran® GP-35 y B) Terluran® BX-11000

Los espectros de infrarrojo de las resinas Terluran® GP-35 y Terluran® BX-11000 se muestran en las figuras 6.2 y 6.3, respectivamente. En ambos espectros se indican los picos que caracterizan a las resinas de ABS. A continuación se describen cada uno de los picos.



Figura 6.2. Espectro de infrarrojo del ABS Terluran® GP-35.



Figura 6.3. Espectro de infrarrojo del ABS Terluran® BX-11000

El pico en 2239 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del triple enlace del grupo nitrilo (R–C=N). El espectro de los nitrilos se caracteriza por una absorción débil a media en la región del estiramiento del triple enlace del espectro. Los nitrilos alifáticos absorben en el rango de 2260 a 2240 cm⁻¹.

El pico en 968 cm⁻¹ corresponde a la flexión fuera del plano de los enlaces C–H del grupo vinilo (R–CH=CH₂). El grupo vinilo se encuentra presente en las cadenas de polibutadieno. Los modos de vibración más característicos de los alquenos son las flexiones fuera del plano C–H que se encuentran entre 1000 a 650 cm⁻¹. Estas bandas son generalmente las más fuertes en el espectro de los alquenos. Para el caso específico del polibutadieno esta es la banda reconocida como la más confiable para identificar la presencia del grupo vinilo.

El pico en 702 cm⁻¹ corresponde a la flexión fuera del plano de los enlaces C–H de los anillos aromáticos del poliestireno. Las bandas más prominentes e informativas en el espectro de los

compuestos aromáticos ocurren en el rango de baja frecuencia entre 900 y 675 cm⁻¹. Estas bandas de absorción fuertes resultan de la flexión fuera del plano de los enlaces C–H del anillo aromático. La absorción a 702 cm⁻¹ es característica de los compuestos aromáticos mono-sustituidos como es el caso del estireno. El estiramiento de los enlaces C–C dentro del anillo absorben en las regiones de 1600-1585 y 1500-1400 cm-1. Los picos entre 3100 y 3000 cm-1 corresponden al estiramiento de los enlaces C–H. Combinaciones débiles y sobretonos aparecen en la región de 2000 a 1650 cm-1.

En la figura 6.4 se muestra el diagrama de esfuerzo tensil contra deformación de los ABS empleados en este estudio. Además, en la tabla 6.1 se resumen las principales propiedades mecánicas derivadas del los análisis de resistencia tensil y al impacto. Existe una clara diferencia entre ambas resinas. El Terluran® BX-11000 tiene una mayor resistencia al impacto y una mayor elongación a la ruptura. El Terluran GP-35 tiene mayor resistencia tensil y mayor modulo de elasticidad. Esto aunado a lo observado en las micrografías SEM sugiere que el contenido de hule en el Terluran® BX-11000 es apreciablemente mayor al del GP-35.



Figura 6.4. Diagrama esfuerzo vs deformación de las resinas de ABS empleadas.

Propiedad mecánica [*]	GP-35	BX-11000					
Módulo tensil (MPa)	19.12	11.78					
Resistencia máxima (MPa)	39.82	34.91					
Resistencia a la ruptura (MPa)	32.71	27.49					
Elongación a la cedencia (%)	3.238	3.742					
Elongación a la ruptura (%)	7.785	16.26					
Resistencia al impacto izod $(J/m)^{\Box}$ 277.0429							
♠ - Ensayo de tensión a una velocidad de 2 in/min y una temperatura de 23° C de							
acuerdo a ASTM D-638							
- Probetas con muesca evaluadas de acuerdo a la norma ASTM D-256							

Tabla 6.1. Propiedades mecánicas

En la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis cuantitativo del contenido de acrilonitrilo y la capacidad de absorción de agua de las resinas de ABS. Como se puede observar, el contenido de acrilonitrilo es mayor en la resina GP-35 comparado al de la BX-11000.

Tabla 6.2. Contenido de acrilonitrilo y absorción de agua de las resinas de ABS							
	% Acrlonitrilo	% Agua					
Terluran® GP-35	22.04 %	0.52 %					
Terluran [®] BX-11000	16.04 %	0.50 %					

Una de las hipótesis de la presente investigación fue que el contenido de acrilonitrilo influye en la cantidad de nanopartículas de plata adheridas a la superficie del ABS. Sobre la base de esta hipótesis, la determinación de las condiciones óptimas de reacción se llevó a cabo empleando sólo la resina de mayor contenido de acrilonitrilo, Terluran® GP-35. Esto sobre el supuesto que los resultados se apreciarían mejor en la resina con mayor cantidad de acrilonitrilo, debido al mayor número de interacciones polares. Posteriormente la resina BX-11000 fue tratada bajo las condiciones de reacción establecidas como óptimas en la sección 6.2.1.3 y los resultados se compararon contra los obtenidos para la GP-35.

La actividad antimicrobial de las nanopartículas de plata depende de la liberación de iones de plata Ag+ a un ambiente patogénico. La liberación de estos iones de plata depende de la oxidación de la plata en estado elemental a las especies activas Ag⁺, lo cual es posible mediante la interacción de la plata con las moléculas de agua. El factor clave en el diseño de materiales poliméricos que contienen nanopartículas de plata esta en lograr una liberación constante y prolongada de iones de plata a una concentración biocida. Por esta razón se determinó la capacidad de absorción de agua de los ABS. Como era de esperarse el ABS con mayor contenido de acrilonitrilo fue el que presentó también el mayor porciento de absorción de agua.

6.2. Síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre placas de ABS

6.2.1. Diseño de experimentos I

Como se mencionó en la sección 5.3, la primera fase de esta investigación consistió en estudiar el efecto de la concentración de nitrato de plata, la temperatura de reacción y el tiempo de sonificación sobre la morfología de los nanocompuestos y la cantidad de plata adherida a ellos. La razón por la cual se seleccionaron estas tres variables de proceso es porque todas ellas afectan directamente la cinética de formación de las nanopartículas y su deposición sonoquímica sobre la superficie del sustrato.

6.2.1.1. Contenido de Plata (Absorción atómica)

En la figura 6.5 se muestran las fotografías de las placas de ABS antes y después de aplicarles el recubrimiento sonoquímico con nanopartículas de plata. Como se puede observar, en todos los experimentos se obtuvieron placas con un recubrimiento de color gris claro. Cabe mencionar que antes de haber tomado estas fotos, las placas se lavaron dos veces, la primera con agua y la segunda con etanol. Las placas recién lavadas se dejaron secando a 80°C por 24 horas y después se dejaron enfriar en un desecador para finalmente ser guardadas en bolsas de polietileno que fue donde se les tomo las fotografías, figura 6.5.

En la tabla 6.3 se muestran los resultados de los análisis de absorción atómica realizados a los nanocompuestos que fueron elaborados a partir de las condiciones de reacción establecidas en el diseño de experimentos I. Como se puede observar las concentraciones de plata obtenidas variaron entre las 20 ppm para el experimento 1 y 560 ppm para el experimento 8. A
continuación se analizan cada uno de los efectos que las variables de reacción tienen sobre la cantidad de plata adherida a las placas de ABS.



Figura 6.5. Fotografias de placas recubiertas con nanopartículas de plata. Diseño de experimentos I

Número de experimento	Concentración AgNO ₃ (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de sonificación (h)	Contenido de plata (ppm)
1	0.01	30	2	20
2	0.01	30	4	41
3	0.02	30	2	28
4	0.02	30	4	50
5	0.05	30	2	40
6	0.05	30	4	75
7	0.05	80	2	341
8	0.05	80	4	560

En la tabla 6.3, se observan los primeros seis experimentos, los cuales fueron realizados a 30 °C. La única diferencia entre ellos fue la concentración de nitrato de plata y el tiempo de sonificación empleados. La representación grafica de estos primeros seis experimentos se muestra en la figura 6.6. Como se puede observar en esta figura, un aumento en la concentración de nitrato de plata generó un aumento en la cantidad de plata adherida a las placas de ABS. Esta misma tendencia se observó tanto para los experimentos con tiempo de sonificación de 2 horas como los de 4 horas.



Figura 6.6. Efecto de la concentración de AgNO₃ sobre el contenido de plata en las placas de ABS.

El efecto de la concentración de AgNO₃ sobre la cantidad de plata depositada en las placas de ABS concuerda con lo reportado por varios investigadores. Askari y colaboradores [86] encontraron que el porcentaje de plata depositado sobre esferas de silica mesoporosas se incrementa a medida que la concentración de AgNO₃ aumenta de 0.01 M a 0.03 M, pasando por 0.018 M y 0.024 M. Perkas y colaboradores [55] encontraron también que la cantidad de

plata depositada en pellets porosos de polipropileno aumenta conforme la concentración de AgNO3 se incrementa de 0.01 M a 0.05 M.

Una clara diferencia entre los resultados obtenidos por Askari et al y Perkas et al con respecto a los resultados obtenidos en esta investigación fue la cantidad de plata presente en los nanocompuestos. Askari et al reporta concentraciones de entre 3% y 9% en peso de plata en las esferas de silica mesoporosas, mientras que Perkas et al reporta concentraciones entre un 0.4% y 1% en los pellets porosos de polipropileno. A las mismas condiciones en que se llevaron esos experimentos nuestros resultados variaron entre 20 y 75 ppm, es decir entre 0.002 % y 0.0075% en peso de plata. Existe una explicación lógica a la existencia de estas discrepancias: el área superficial de los sustratos. Las esferas de silica mesoporosas tienen un área de 1 m²/g. En contraste el área de las placas de ABS es de apenas 0.002 m²/g. De esta observación podemos concluir que los materiales porosos y mesoporosos resultan muy atractivos debido a su capacidad de soportar grandes cantidades de nanopartículas en su superficie.

Con el propósito de analizar el efecto que tiene la temperatura de reacción sobre la cantidad de plata depositada en las placas de ABS, se graficaron los resultados obtenidos en los experimentos 5, 6, 7 y 8. Como se puede observar en la figura 6.7, un incremento en la temperatura de reacción de 30° C a 80° C, generó un aumento en el contenido de plata de aproximadamente siete veces, independientemente del tiempo de radiación ultrasónica. Esta tendencia concuerda con los resultados obtenidos por Perkas et al [55] en su estudio sobre la inmovilización sonoquímica de nanopartículas de plata sobre polipropileno poroso. Perkas observó un incremento del 100% en el contenido de plata al elevar la temperatura de reacción de 30°C a 60°C.

El efecto que el tiempo de radiación sonoquímica tuvo sobre el contenido de plata en los nanocompuestos puede deducirse a partir de las figuras 6.6 y 6.7. Cada una de las líneas de tendencia mostradas en estas figuras corresponde a un tiempo de radiación constante. En la figura 6.6 se puede observar que a una concentración de AgNO3 constante, la cantidad de plata presente en las placas de ABS fue siempre mayor a tiempos de sonificación mayores. Estos resultados concuerdan a lo reportado en dos investigaciones realizadas por Perkas et al.

En la primera de ellas se reportó un incremento en la cantidad de plata depositada sonoquímicamente a un sustrato de vidrio al incrementar el tiempo de radiación con ultrasonido de 3 a 60 minutos [87]. En tal estudio se reportó un 100% de aumento en la cantidad de plata al aumentar un 100% el tiempo de sonificación, manteniendo la temperatura y concentración constantes. En otro estudio Perkas et al encontraron también que la cantidad de plata depositada sobre la superficie de pellets porosos de polipropileno aumentó conforme el tiempo de radiación ultrasónica se incrementó de 2 a 6 horas, manteniendo la concentración y temperatura constantes [55]. Estos resultados concuerdan muy bien con lo graficado en la figura 6.6, donde se puede ver que al aumentar el tiempo de sonificación de 2 a 4 horas la cantidad de plata adherida a las placas se incrementó en aproximadamente un 100%.



Figura 6.7. Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de plata adherida.

En la figura 6.7 se puede observar también cual fue el efecto que tuvo el tiempo de sonificación sobre el contenido de plata. A una temperatura de reacción constante, el

contenido de plata aproximadamente se duplicó al incrementar el tiempo de radiación de 2 a 4 horas.

6.2.1.2. Tamaños de partícula (FESEM y EDX)

Para determinar el efecto de las condiciones de reacción sobre el tamaño de las nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie de las placas de ABS, así como sobre su dispersión y distribución se obtuvieron micrografías de barrido electrónico de la superficie de las placas de ABS. En las figuras 6.8, 6.9 y 6.10 se muestran las micrografías de los experimentos 1 al 8 y sus histogramas de tamaños de partícula.



Figura 6.8. Micrografias FESEM e histrogramas de tamaños de partícula para el experimento 1(A, B) y el experimento 2 (C,D).



Figura 6.9. Micrografias FESEM e histrogramas de tamaños de partícula para el experimento 3 (A,B), el experimento 4 (C,D) y el experimento 5 (E,F).



Figura 6.10. Micrografias FESEM e histrogramas de tamaños de partícula para el experimentos 6 (A,B), el experimento 7 (C,D) y el experimento 8 (E,F).

Con el propósito de confirmar que las nanopartículas observadas mediante microscopia de barrido electrónico fueran efectivamente nanopartículas de plata, se realizaron varios microanálisis para determinar su composición química mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X con energía dispersiva (EDX). En la figura 6.11 se muestra el difractograma obtenido de uno de los microanálisis realizados al momento de obtener las micrografías SEM. Específicamente la micrografía mostrada en la figura 6.10-B.



Figura 6. 11. Microanálisis efectuado a las nanopartículas de plata presentes en la superficie de la placa obtenida a partir del experimento 6.

En la tabla 6.4 se muestran los diámetros promedio de las partículas de plata sintetizadas mediante la técnica sonoquímica. Estos resultados fueron obtenidos a partir del análisis de las micrografías de SEM. Para el análisis de las imágenes se empleo el software ImageJ. La información obtenida se graficó en forma de histograma y los promedios son los mostrados en la tabla 6.4.

Como se puede observar en la tabla 6.4, el diámetro promedio de las nanopartículas varió ampliamente de acuerdo a las condiciones experimentales utilizadas. En el caso de los experimentos realizados a las concentraciones de 0.01 M y 0.02 M se observó la presencia de aglomerados. Los experimentos realizados a 80°C fueron los que presentaron mayor variación en el tamaño de partícula, pues se encontraron partículas tan pequeñas como 15 nm y tan grandes como varias micras de diámetro. Las condiciones experimentales 5 y 6 presentaron la mejor dispersión y distribución. A continuación se analiza el efecto de cada una de las variables de reacción sobre la morfología obtenida en los nanocompuestos.

Número de experimento	Concentración AgNO ₃ (mol/L)	Temperatura (°C)	Tiempo de sonificación (h)	Tamaño partícula (nm)	Tamaño aglomerado (nm)
1	0.01	30	2	9	232
2	0.01	30	4	9.5	227
3	0.02	30	2	12.3	88
4	0.02	30	4	11.3	91
5	0.05	30	2	45.5	
6	0.05	30	4	41.3	
7	0.05	80	2	108	> 500
8	0.05	80	4	113	> 500

Tabla 6.4. Tamaño promedio de partículas depositadas sobre las placas de Terluran® GP35

El efecto que la concentración de AgNO₃ tuvo sobre el diámetro promedio de las nanopartículas se muestra en la figura 6.12. Aquí se puede observar que a medida que la concentración de AgNO₃ se incrementó de 0.01 M a 0.05 M, el diámetro promedio de las nanopartículas también aumento. El incremento en el tamaño de las nanopartículas al subir la concentración de 0.01 M a 0.02 M no fue muy significativo, pues el diámetro sólo se incrementó de 9 nm a 12 nm. Por otro lado el aumento en el tamaño de las nanopartículas fue evidente al incrementar la concentración de 0.02 M a 0.05M, donde se obtuvo un aumento de 12 nm a 45.5 nm en los experimentos con 2 horas de sonificación. Además, el grado de aglomeración de las nanopartículas disminuyó a medida que la concentración de AgNO₃ se incremento. Esto se puede observar claramente en las figuras 6.8-C, 6.9-A y 6.10-A. En la figura 6.8-C el tamaño de aglomerado fue de 227 nm, en la figura 6.9-C el tamaño fue de 88 nm y finalmente en la figura 6.10-A no se observaron aglomerados.

El efecto de la concentración de AgNO₃ sobre el diámetro de las nanopartículas fue el mismo al reportado por Pierre et al en su publicación sobre la preparación de dispersiones coloidales de plata mediante el proceso del poliol [88]. Pierre et al reportó que el tamaño promedio de las partículas se incrementa al incrementar la concentración de AgNO₃.

El resultado anterior tiene una explicación cinética. Entre mayor sea la concentración de AgNO₃ en el sistema, mayor será la cantidad de átomos de plata (Ag⁰) producidos mediante la reacción de los iones Ag⁺ con los radicales reductores H• y ROH•. Las partículas de plata generadas mediante el proceso de nucleación y crecimiento explicado en la figura 2.7, crecerán más grandes debido a la mayor concentración de átomos de plata disponibles para su crecimiento. Como recordamos de la sección 2.1.5, las nanopartículas de plata formadas por reducción química experimentan un proceso de crecimiento, el cual consiste en la deposición de átomos de plata sobre su superficie. Entre más átomos se depositen, mas grandes crecerán las partículas.



Figura 6.12. Efecto de la concentración de AgNO3 sobre el diametro de las nanopartículas de plata depositadas sobre las placas de ABS.

Continuando con el análisis del efecto de las condiciones de reacción sobre los tamaños de las nanopartículas, se realizó un grafico donde se visualiza el cambio en el diámetro de partícula con respecto al cambio en la temperatura de reacción, ver figura 6.13. En esta figura se puede apreciar que un aumento en la temperatura de reacción generó un aumento en el tamaño promedio de las partículas. A una concentración constante de AgNO₃ de 0.05 M, se obtuvo que independientemente del tiempo de sonificación empleado, las nanopartículas sintetizadas a 30°C tuvieron un tamaño promedio de 43 nm, mientras que las partículas sintetizadas a 80°C presentaron un tamaño alrededor de 110 nm. En las figuras 6.9 (E&F) y 6.10 (A-F), se puede observar este efecto directamente en las micrografías obtenidas por SEM. En tales micrografías se puede observar también que la dispersión de tamaños de partículas es mucho más amplia para el caso de las nanopartículas sintetizadas a 80°C. En este último caso se observaron partículas que iban desde los 20 nanómetros hasta las 2 micras.



Figura 6.13. Efecto de la temperatura de reacción sobre el diametro de las particulas depositadas sobre las placas de ABS.

Perkas et al investigó el efecto que la temperatura de reacción tiene sobre la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre pellets porosos de polipropileno [55]. En tal investigación se encontró que la temperatura de reacción es un factor que limita tanto la morfología de los nanocompuestos como la cantidad de plata depositada en ellos. Perkast et al demostró que al incrementar la temperatura de reacción, el tamaño de las nanopartículas aumenta. Además, la homogeneidad y dispersión de las nanopartículas fue mejor en los experimentos realizados a 30° C que en los realizados a 60° C.

Por último, el efecto que el tiempo de radiación ultrasónica tuvo sobre el diámetro de las nanopartículas de plata se puede observar en las figuras 6.12 y 6.13. Cada una de las líneas de tendencia mostradas en estas figuras corresponde a un tiempo de radiación ultrasónica constante. En estas figuras, se puede apreciar que las líneas de tendencia están aproximadamente empalmadas una sobre la otra. Esto último sugiere que el tiempo de sonificación, no afectó el tamaño de las nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie de las placas de ABS. Es decir, un incremento en el tiempo de radiación sonoquímica de 2 horas a 4 horas generó aproximadamente el mismo diámetro de partícula promedio.

Estos resultados concuerdan con lo observado por Askari et al en su estudio sobre la preparación sonoquímica de nanocompuestos de silica/plata [86]. En dicho estudio se determinó que no existe una notable diferencia entre los tamaños de partícula de las muestras fabricadas a diferentes tiempos de sonificación.

En resumen, podemos decir que en todos los casos el tamaño promedio de partícula se incrementó al incrementar la concentración de $AgNO_3$ y la temperatura de reacción. A concentraciones de 0.01M y 0.02M las nanopartículas estaban principalmente aglomeradas, sin embargo, el tamaño del aglomerado disminuyó conforme se aumentó la concentración de $AgNO_3$ de 0.01M a 0.05M. El tiempo de sonificación no tuvo un efecto notorio sobre el tamaño de partícula. En cuanto al contenido de plata, como se analizó en la sección 6.2.1.1, este se incrementó al incrementar cualquiera de las variables de reacción.

6.2.1.3. Condiciones óptimas de reacción

Sobre la base de los análisis de microscopia y absorción atómica realizados en las dos secciones anteriores, se determinaron las condiciones óptimas de reacción para la fabricación de los nanocompuestos de ABS/Ag.

Uno de los objetivos primordiales de esta investigación fue determinar las condiciones óptimas para la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata (>10 nm) sobre la superficie de placas de ABS. Aparte del tamaño de partícula, la distribución y dispersión de las nanopartículas es un requerimiento importante en la síntesis de nanocompuestos, pues ello maximiza la propiedad microbicida de los materiales. Los nanocompuestos que mejor cumplieron con estas especificaciones fueron aquellos sintetizados bajo las condiciones experimentales 5 y 6. Es decir a una concentración de AgNO₃ de 0.05M, una temperatura de 30° C y un tiempo de sonificación de 2 horas (experimento 5) y 4 horas (experimento 6). Los nanocompuestos irradiados durante 4 horas con ultrasonido presentaron el doble de contenido de plata que aquellos irradiados por dos horas. El análisis SEM muestra además que hay un mayor número de nanopartículas por unidad de área en los nanocompuestos irradiados por 4 horas que en aquellos irradiados por solo 2 horas. Sin embargo, los análisis cualitativos de la actividad antimicrobial mostraron que ambos nanocompuestos presentaban el mismo halo de inhibición. Por este motivo seleccionamos como tiempo óptimo 2 horas, pues representa un tiempo de procesamiento menor, mientras que la propiedad microbicida es la misma.

En resumen, las condiciones óptimas de reacción fueron aquellas correspondientes al experimento #5: una concentración de $AgNO_3$ de 0.05 M, una temperatura de reacción de 30°C y un tiempo de sonificación de 2 horas. En el diseño de experimentos II se partió de estas condiciones óptimas para analizar otras variables importantes del proceso sonoquímico.

6.2.2. Diseño de experimentos II

El Diseño de Experimentos II tuvo como objetivo determinar el efecto que tienen sobre el contenido de plata, morfología y diámetro de partícula de los nanocompuestos las siguientes variables de proceso:

• Contenido de acrilonitrilo en el ABS

- Intensidad del ultrasonido
- Uso de agente estabilizante (PVP)
- Uso de nanopartículas de plata comerciales (NanoAmor)
- Uso de agente de acoplamiento (anhídrido itacónico)

Los resultados obtenidos a partir del Diseño de Experimentos II se analizaron y discutieron tomando como punto de referencia los resultados obtenidos en el experimento #5 (Diseño de Experimentos I). La razón por la cual se utilizó este experimento como punto de referencia fue que, a excepción de las variables mencionadas arriba, todas las variables de reacción fueron las mismas que las del experimento #5.

El contenido de plata y diámetro promedio de partícula obtenidos para el experimento #5 fueron de 40 ppm y 45.5 nm, respectivamente (tabla 6.3 y 6.4).

6.2.2.1. Contenido de Plata (Absorción atómica)

Después de haber sido expuestas al tratamiento sonoquímico, la mayoría de las placas de ABS adquirieron una tonalidad gris clara, ver figura 6.14. Para el caso del experimento 13, no se observó cambio alguno en la coloración de las placas, lo cual sugiere que no se llevó a cabo la deposición sonoquímica de nanopartículas sobre su superficie. En los experimentos 11 y 12 el cambio en la coloración no fue muy notorio.

Blanco GP-35





Experimento 11

Experimento 9



Experimento 12





Experimento 13



Figura 6.14. Fotografias de placas recubiertas con nanopartículas de plata. Diseño de experimentos II En la tabla 6.5 se muestra la cantidad de plata depositada sobre las placas de ABS mediante las distintas condiciones experimentales establecidas en el Diseño de Experimentos II. A excepción del experimento 9, en todos los casos se obtuvieron concentraciones de plata menores a 40 ppm, es decir menores a lo obtenido en el experimento #5.

Experimento No	Cambios realizados con respecto al experimento #5	Contenido de plata			
110.		(ppm)			
9	Cambio de Resina GP-35 por BX-11000	46			
10	Disminución de intensidad de 60% a 40%.	24			
11	Uso de agente estabilizante (PVP 10,000 g/mol)	28			
12	Uso de nanopartículas de NanoAmor (esferas de 20 nm)	11			
13	Uso de agente de acoplamiento (Anhídrido Itacónico)	0.75			

Tabla 6.5. Contenido de plata en las placas. Diseño de experimentos II

Todos los experimentos se llevaron a cabo a las condiciones encontradas como óptimas (sección 6.2.1.3): 2 horas de radiación con ultrasonido, 30° C y 0.05 mol/L de AgNO₃. Para el caso de las nanopartículas de plata de NanoAmor se utilizó también una concentración de 0.05 mol/L

Uno de los objetivos de esta investigación fue determinar si un aumento en el contenido de acrilonitrilo generaba un aumento en la cantidad de plata adherida a la superficie del ABS. Para responder esta pregunta se realizaron dos experimentos, el experimento #5 y el experimento #9. En el experimento #5 se utilizó Terluran® GP-35 con un contenido de acrilonitrilo del 22%, por otro lado, en el experimento #9 se utilizó Terluran® BX-11000 con un contenido de acrilonitrilo del 16%. La cantidad de plata depositada en ambos experimentos fue de 40 ppm para el experimento #5 (tabla 6.3) y de 46 ppm para el experimento #9 (tabla 6.5.) Como se puede observar, la diferencia en el contenido de plata para ambos experimentos fue relativamente pequeña, 6 ppm. Contrario a lo que se esperaba, el ABS con el mayor contenido de acrilonitrilo (GP-35) tuvo el menor contenido de plata (40 ppm). Resulta difícil decir si la diferencia en el contenido de plata se debió a la composición química del sustrato, o si se debió a la precisión del equipo de medición y/o a la variación natural del proceso de sonificación. Lo que sí es seguro es que un aumento en el contenido de acrilonitrilo del ABS no generó un aumento en el contenido de plata adherido a las placas. Para apoyarnos en la discusión de este resultado a continuación se cita un estudio similar realizado por Gedanken y colaboradores [56].

Gedanken y colaboradores realizaron un estudio sobre la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre distintas clases de fibras textiles (nylon, poliéster y algodón.) En este estudio, las fibras textiles fueron recubiertas con nanopartículas de plata mediante la misma técnica sonoquímica empleada en esta tesis. Como se sabe, la diferencia principal entre el nylon, poliéster y algodón son sus grupos funcionales, los cuales son amida, ester y alcohol, respectivamente. Gedanken y colaboradores encontraron que la cantidad de plata depositada en estos tres tipos de fibras textiles fue casi la misma para todos los casos. Gedanken y colaboradores concluyeron que la cantidad de plata depositada no depende de la naturaleza química del sustrato y que el mecanismo de adhesión de las nanopartículas no involucra la creación de nuevos enlaces entre la plata y los grupos funcionales del polímero, sino más bien es una adsorción física resultado de los efectos del ultrasonido [56].

Los resultados obtenidos por Gedanken y colaboradores concuerdan con lo observado en los nanocompuestos de ABS/Ag. Es decir, no se observó una diferencia apreciable en el contenido de plata para los distintos grados de ABS empleados. Por consiguiente, se descartó también que la adhesión de las nanopartículas se deba a una interacción química entre los grupos nitrilo del ABS y las nanopartícula de plata. Los análisis de espectroscopia Raman, sección 6.4.3, proporcionan la evidencia de que el mecanismo de adhesión se debe a una adsorción física de las nanopartículas de plata sobre el ABS, tal como lo reporta Gedanken y colaboradores en la referencia 56.

En cuanto al efecto que tuvo la intensidad del ultrasonido sobre la cantidad de plata depositada sobre las placas de ABS, se observó que una disminución en la intensidad del ultrasonido de 60% a 40% provocó una disminución en el contenido de plata en las placas de 40 ppm a 24 ppm. Este resultado concuerda con lo reportado por Askari et al en su investigación sobre la síntesis de nanocompuestos de silica/plata [86]. El contenido de plata en los nanocompuestos disminuyó al disminuir la intensidad del ultrasonido.

En el apéndice C se revisa brevemente el efecto que la intensidad del ultrasonido tiene sobre el fenómeno de cavitación. Allí se menciona que un aumento en la intensidad genera un aumento en los efectos del ultrasonido. Como se revisó en la sección 2.3.1, el ultrasonido genera puntos calientes, es decir zonas de alta temperatura y presión (hasta 5000° C y 1000 atm). Tales condiciones extremas generan radicales libres que resultan de utilidad en la

inducción de varios tipos de reacciones químicas. La explicación al hecho de que la cantidad de plata depositada en el nanocompuesto disminuye con la disminución en la intensidad del ultrasonido se basa en que las temperaturas y presiones alcanzadas dentro de los puntos calientes disminuyen al disminuir la intensidad del ultrasonido. Lo anterior provoca una disminución en la generación de radicales libres y una disminución en la intensidad con la cual las nanopartículas son lanzadas sobre la superficie de las placas de ABS [33].

En cuanto al efecto que tuvo el PVP sobre el contenido de plata de los nanocompuestos se encontró que la adición de PVP trae consigo una disminución en la cantidad de plata depositada sobre las placas de ABS. La cantidad de plata adherida a las placas disminuyó de 40 ppm a 28 ppm cuando se empleo el agente estabilizante. Este resultado concuerda con lo reportado por Perkas y colaboradores en su estudio sobre la inmovilización sonoquímica de nanopartículas de plata sobre pellets porosos de polipropileno [55]. Perkas y colaboradores reportaron que la adición de PVP (3g/L) al sistema de reacción generó una disminución en el contenido de plata del nanocompuesto de aproximadamente el 45%.

En cuanto al efecto que tuvo el empleo de las nanopartículas de plata de NanoAmor (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.) sobre la cantidad de plata adherida al ABS, se observó que la cantidad de plata adherida a las placas de ABS es menor cuando se utilizan las nanopartículas de NanoAmor que cuando se sintetizan estas directamente a partir de AgNO₃. En la tabla 6.5 (experimento # 12) se muestra que el contenido de plata fue de sólo 11 ppm cuando se emplearon las nanopartículas de NanoAmor; mientras que para la síntesis sonoquímica, el contenido de plata fue de 40 ppm, tabla 6.3 (experimento #5). No se encontró antecedente alguno en la literatura donde se estudiara la deposición sonoquímica de nanopartículas sintetizadas ex situ; es decir, estudios donde la síntesis y deposición se llevaran a cabo en procesos separados. Cabe mencionar que en CIQA se había intentado con anterioridad depositar sonoquímicamente nanopartículas de plata de NanoAmor sobre varios sustratos poliméricos; sin embargo, en la mayoría de los casos los recubrimientos no fueron apreciables a simple vista.

La utilización de anhídrido itacónico durante la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata, afecto drásticamente el contenido de plata depositado en los nanocompuestos. En la tabla 6.5 (experimento # 13) se observa que al adicionar anhídrido

itacónico sólo se depositaron 0.7 ppm de plata a las placas de ABS; por otro lado, en el experimento #5 (tabla 6.3) se obtuvo un recubrimiento con 40 ppm de plata a las mismas condiciones experimentales, pero sin el anhídrido itacónico. En la figura 6.14 se puede observar claramente que las placas de ABS obtenidas bajo las condiciones del experimento #13, presentaron una apariencia muy similar a las placas sin recubrimiento sonoquímico. Lo cual sugiere que el proceso de síntesis y deposición sonoquímica se vio fuertemente afectado por la adición de anhídrido itacónico al sistema. El objetivo que se buscaba al emplear el anhídrido itacónico era precisamente el contrario, se pensaba que este iba a actuar como agente de acoplamiento. Sin embargo, como se discutió con anterioridad, ha sido demostrado en varias ocasiones que el mecanismo de adhesión de las nanopartículas de plata no se debe a una interacción química del sustrato con la nanopartícula, sino mas bien a una deposición física de las nanopartículas de plata sobre el sustrato.

6.2.2.2. Tamaños de partícula (FESEM)

Con el propósito de determinar el efecto que tuvieron las variables de proceso sobre el tamaño de las nanopartículas de plata, se obtuvieron micrografías de barrido electrónico de la superficie de las placas de ABS. En las figuras 6.15 a 6.18 se muestran las micrografías de los experimentos 9 al 12, junto con una micrografía del experimento #5 que se incluye para efectos comparativos. Como de mencionó en la sección 6.2.2, el experimento #5 se empleó como punto de referencia para evaluar los resultados obtenidos en esta sección. Los histogramas de la distribución de tamaños de partícula fueron anexados a cada micrografía con el propósito de facilitar el análisis.

Con respecto al efecto que tuvo la resina de ABS sobre el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, no se observó un cambio importante en el diámetro de las nanopartículas al sustituir la resina Terluran® GP-35 por la Terluran® BX-11000. En la figura 6.15-A se muestran las nanopartículas depositadas sobre la resina Terluran® BX-11000; su diámetro promedio fue de 47 nm. Por otro lado, en la figura 6.15-B se muestran las nanopartículas depositadas sobre la resina caso el diámetro promedio fue de 47 nm. Por otro lado, en la figura 6.15-B se muestran las nanopartículas depositadas sobre la resina caso el diámetro promedio fue de 45 nm.

El hecho de que el tamaño de las nanopartículas no cambiara al sustituir un tipo de ABS por otro es un resultado lógico y su explicación es la siguiente. El diámetro de las nanopartículas depende principalmente de factores cinéticos como la concentración de iones de plata, la concentración del agente reductor y la temperatura del sistema. La sustitución de un tipo de ABS por otro no afecto el crecimiento y deposición de nanopartículas de plata sobre la superficie del sustrato.



Figura 6.15. Experimento 10: Cambio de Terluran® GP-35 por BX-11000. (A) Terluran® BX-11000. (B) Terluran® GP-35.

En cuanto al efecto que tuvo la intensidad del ultrasonido sobre el tamaño de las nanopartículas, se observó que una reducción en la intensidad del ultrasonido causó una disminución apreciable en el diámetro de las nanopartículas. Cuando la intensidad del ultrasonido se redujo del 60% al 40%, el tamaño de las nanopartículas disminuyó de 45 nm a 14 nm, respectivamente. En la figura 6.16-A se muestran las nanopartículas depositadas sobre el ABS cuando la intensidad del ultrasonido fue de 40%, mientras que en la figura 6.16-B se muestran las nanopartículas depositadas a una intensidad del 60%.

El hecho de que el tamaño de las nanopartículas de plata disminuyera al reducir la intensidad del ultrasonido se pudo haber debido a una disminución en la concentración de radicales libres en el sistema de reacción. De acuerdo a T.J. Mason y J.P. Lorimer [33], una disminución en la intensidad del ultrasonido provoca una disminución en los efectos físicos y químicos del ultrasonido. Como se mencionó en la sección 2.3.2, el principal efecto químico que el

ultrasonido tiene en una solución acuosa es la generación de radicales libres H• y OH•. Estos radicales son los responsables de iniciar las reacciones de reducción de los iones de plata a átomos de plata. Por lo tanto, una baja concentración de estos radicales libres necesariamente afecta el crecimiento de las nanopartículas de plata y por lo tanto el diámetro final que estas alcancen al momento de ser depositadas sobre la superficie de las placas de ABS.



Figura 6.16. Experimento 11: Disminución de intensidad de ultrasonido de 60% a 40%. (A) Intensidad del 40%, X100000. (B) Intensidad del 60%, X50000.

Con el propósito de evitar la aglomeración de las nanopartículas de plata, generalmente se emplean agentes estabilizantes tales como poli (vinil alcohol) PVA y poli (vinil pirrolidona) (PVP.) En el experimento #11 se empleó PVP como agente estabilizante y se utilizaron las mismas condiciones del experimento #5 (condiciones óptimas). El objetivo del experimento #11 fue estudiar el efecto que tiene sobre la morfología de los nanocompuestos el empleo de un agente estabilizante, específicamente PVP.

Como se puede ver en la figura 6.17, no se observó una diferencia importante entre los nanocompuestos sintetizados con y sin PVP. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 43 nm cuando se empleo PVP y de 47 nm sin el empleo de éste. La dispersión de tamaños de partícula fue muy similar; sin embargo, se observó una mayor variación en los diámetros de las partículas sintetizadas en presencia de PVP.

En un estudio sobre la inmovilización sonoquímica de nanopartículas de plata sobre PP, Perkas y colaboradores reportaron una disminución en el tamaño de los aglomerados al utilizar PVP como agente estabilizador [55]. En dicha investigación, el tamaño de los aglomerados fue de entre 200 y 500 nm, y con el empleo de PVP lograron reducirse hasta 50 nm. En los nanocompuestos obtenidos mediante los experimentos #11 y #5, los tamaños de nanopartícula fueron en ambos casos menores a 50 nm.



Figura 6.17. Experimento 12: uso de PVP como agente estabilizante. (A) Con PVP, (B) Sin PVP.

Con respecto al empleo de nanopartículas de plata de NanoAmor para su deposición sonoquímica sobre las placas de ABS, se observó una gran variedad de tamaños de aglomerados que iban desde los 50 nm hasta más de una micra de diámetro. En la figura 6.18 se muestran dos micrografías de los nanocompuestos obtenidos empleando las nanopartículas de plata de NanoAmor, en una de las micrografías se incluye un histograma con la dispersión de tamaños de las nanopartículas individuales. Tal como lo especifica el proveedor su diámetro promedio fue de 20 nm. La mala dispersión de los nanocompuestos obtenidos a partir de las nanopartículas plata de NanoAmor los hacen poco atractivos para aplicaciones bactericidas y fungicidas.

El análisis de la actividad bactericida y fungicida se realizó solo para aquellos nanocompuestos que presentaron las mejores morfologías (buena distribución, buena dispersión y tamaños de partícula entre los 20 y 60 nanómetros.) Las condiciones

experimentales que mejor cumplieron con éstos requisitos fueron las correspondientes a los experimentos #5, #6 y #11.



Figura 6.18. Experimento 13: Uso de Nanopartículas de Plata de NanoAmor.

6.3. Mezclado en fundido

6.3.1. Contenido de Plata en ABS pulverizado (Absorción atómica)

Se aplicó un recubrimiento sonoquímico de nanopartículas de plata sobre el ABS previamente pulverizado según el procedimiento descrito en la sección 5.4.2. El contenido de plata depositado tanto en el Terluran® GP-35 como en el Terluran® BX-11000 fue en ambos casos de 0.1 % en peso. A las mismas condiciones experimentales el contenido de plata sobre las placas de ABS fue de sólo 0.004 %. Esta diferencia entre la cantidad depositada en las placas contra lo depositado en el ABS pulverizado se atribuyó a la diferencia en el área superficial. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial aumenta y por lo tanto también aumenta la cantidad de nanopartículas depositadas sobre el ABS.

Desafortunadamente, el contenido de plata adherido a las resinas de ABS no fue lo suficientemente alto como para poder considerarlo un masterbatch. De acuerdo a varios investigadores, el contenido mínimo de plata que se recomienda para materiales nanocompuestos con aplicaciones microbicidas es de un 0.1 % en peso [85,55]. Cabe señalar

que este dato es solo para nanocompuestos obtenidos mediante la técnica de mezclado en fundido. Perkas, Gedanken y colaboradores han reportado la preparación sonoquímica de varios masterbatch con 1% de nanopartículas de plata [55]. Además, estos investigadores prueban haber obteniendo buenas propiedades microbicidas al diluir el material hasta un 0.1% en peso.

Puesto que no es recomendable utilizar concentraciones menores a 0.1% de peso en plata, los nanocompuestos obtenidos fueron mezclados sin mayor dilución en el DSM Xplore, de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.4.3. Con efectos comparativos, se realizaron también mezclas en fundido a la misma concentración con nanopartículas de plata comercializadas por NanoAmor (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.)

6.3.2. Tamaños de partícula (FESEM)

En la figura 6.19 se muestran algunas de las micrografías obtenidas a partir de las muestras mezcladas por extrusión. En estas micrografías podemos distinguir las distintas fases que componen el material: SAN, polibutadieno y plata. El SAN corresponde a la fase de color blanco (matriz), el polibutadieno corresponde a la fase de color gris y las partículas de plata a la fase de color negro.

Con el propósito de obtener un histograma de tamaños de partícula que fuera lo más cercano posible a la realidad, se midieron y contaron las partículas presentes en al menos diez micrografías distintas. Los histogramas de cada una de las mezclas de ABS y plata se muestran en la figura 6.19, junto con una de las micrografías empleadas en la medición y conteo.

Tanto las nanopartículas de plata sintetizadas sonoquímicamente, como aquellas compradas a NanoAmor, se observaron aglomeradas, ver figura 6.19. Aun y cuando se pueden observar algunas nanopartículas individuales cerca de los aglomerados, la mayoría de las partículas estaban aglomeradas. Los histogramas adjuntos a las micrografías de la figura 6.19, muestran que el tamaño de los aglomerados fue aproximadamente el mismo para cada tipo de ABS. Las micrografías de los nanocompuestos preparados con Terluran GP-35, figura 6.19 A y B, muestran que el tamaño promedio de los aglomerados fue de 168 nm para las nanopartículas preparadas a NanoAmor.

Por otro lado, las micrografías de los nanocompuestos con Terluran BX-11000, figura 6.19 C y D, muestran que el tamaño promedio de los aglomerados fue de 205 nm para las nanopartículas preparadas sonoquímicamente y de 221 nm para las nanopartículas compradas a NanoAmor. Lo anterior sugiere que no existe diferencia en la dispersión de los nanocompuestos premezclados sonoquímicamente y los premezclados con nanopartículas comerciales (NanoAmor).



Figura 6.19. Micrografías SEM de las muestras preparadas mediante mezclado en fundido. (A) Terluran® GP-35 y NanoAg depositada sonoquímicamente. (B) Terluran® GP-35 y NanoAg de NanoAmor. (C) Terluran® BX-11000 y NanoAg depositada sonoquímicamente. (D) Terluran® BX-11000 y NanoAg de NanoAmor.

El Terluran GP-35 fue la resina que mejor dispersión de nanopartículas de plata presento. El tamaño promedio de los aglomerados en la resina GP-35 fue de 168 y 153 nm, mientras que en la resina BX-11000 fue de 205 y 221 nm. Esta diferencia en el tamaño de los aglomerados

se atribuyo al mayor contenido de acrilonitrilo del Terluran GP-35. Como se menciono en la sección 6.1 el contenido de acrilonitrilo fue de un 22% en el GP-35 y de 16% en el BX-11000. Esto último soporta la hipótesis de que el contenido de acrilonitrilo influye en la dispersión de las nanopartículas de plata debido a la interacción polar entre los grupos nitrilo del SAN y las nanopartículas de plata.

6.3.3. Pruebas Mecánicas

Como se mencionó en la sección 5.6.7 las pruebas mecánicas se realizaron solo para los nanocompuestos con nanopartículas de plata de NanoAmor. Las probetas preparadas aquí mediante moldeo por inyección requieren de grandes cantidades de nanopartícula de plata que resulta impráctico obtener a través de la síntesis sonoquímica. En la figura 6.20 se muestra un diagrama de esfuerzo/deformación para los nanocompuestos de ABS/Ag, así como para las resinas en su estado virgen. La concentración de estos nanocompuestos fue en todos los casos de 0.1% en plata.



Figura 6.20. Diagrama esfuerzo vs deformación de los nanocompuestos de ABS/Ag.

En la tabla 6.6 se muestran las principales propiedades mecánicas determinadas tanto para los nanocompuestos como para las resinas vírgenes. El ABS con mayor elongación a la ruptura y mayor resistencia al impacto fue el Terluran BX-11000. Por otro lado el ABS con mayor modulo elástico y mayor resistencia tensil fue el Terluran GP-35.

Propiedad mecánica*	GP-35	GP-35/Ag [◊]	BX-11000	BX-11000/Ag $^{\diamond}$
Módulo tensil (MPa)	19.1	18.1	11.8	11.6
Resistencia máxima (MPa)	39.8	39.9	34.9	34.2
Resistencia a la ruptura (MPa)	32.7	33.4	27.5	28.2
Elongación a la cedencia (%)	3.2	3.0	3.742	3.747
Elongación a la ruptura (%)	7.8	5.7	16.26	13.84
Resistencia al impacto $(J/m)^{\Box}$	277.0	225.9	429.5	315.8

Tabla 6.6. Propiedades mecánicas

 \diamond - 0.1% de nanopartículas de plata

▲ - Ensayo de tensión a 2 in/min y una temperatura de 23° C de acuerdo a ASTM D-638

□ - Probetas con muesca evaluadas de acuerdo a la norma ASTM D-256. Impacto Izod.

El efecto que tuvo el agregar un 0.1% de nanopartículas de plata a las resinas de ABS sobre las propiedades mecánicas se analiza a continuación. En ambas resinas la elongación a la ruptura se vio disminuida al adicionar las nanopartículas de plata en aproximadamente un 20%. Además, en ambas resinas también se vio disminuida la resistencia al impacto al adicionar las nanopartículas. La explicación dada a este fenómeno fue que las nanopartículas de plata generan puntos de falla que debilitan al material y lo hacen por lo tanto resistir menos al impacto y tener una ruptura a la elongación menor. En cuanto al modulo elástico este se vio muy poco alterado por las nanopartículas de plata que dentro del error experimental no podría ser posible decir con exactitud si el modulo aumentó o disminuyó.

6.4. Análisis estructural de los nanocompuestos de ABS/Ag

6.4.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La naturaleza cristalina de las nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie del ABS fue confirmada mediante difracción de rayos X. En la figura 6.21 se muestra el patrón de

difracción de rayos X. Los picos de difracción corresponden a la fase de plata con una estructura cubica centrada en las caras, de acuerdo a la base de datos JCPDS (PDF: 4-783). Los picos en $2\theta = 38.03$, 44.23, 64.39, y 77.32° se asignan a los planos de reflexión (111), (200), (220), y (311) respectivamente, de la plata FCC. No se detectaron picos de impurezas.



Figura 6.21. Patrón de XRD del recubrimiento de plata sobre las placas de ABS.

Aun y cuando la mayoría de las publicaciones reportan haber obtenido partículas cristalinas como las obtenidas en esta investigación, algunos artículos aseguran haber sintetizado partículas amorfas. Salkar et al reportó la síntesis de nanopartículas de plata amorfas de 20 nm mediante la técnica sonoquímica [89]. Pol et al en su artículo sobre la deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre esferas mesoporosas de silica, reporto también haber sintetizado y depositado nanopartículas amorfas [90]. Sin embargo, todos los demás artículos sobre la síntesis y deposición de nanopartículas de plata citados en este trabajo reportaron haber obtenido partículas con una estructura cristalina FCC como la obtenida en esta investigación.

6.4.2. HRTEM de nanopartículas de plata

En la figura 6.22-A se muestra una micrografía de transmisión electrónica de las nanopartículas de plata sintetizadas y depositadas sobre el ABS mediante el método sonoquímico. Como se puede observar la morfología de los cristales es esférica y su naturaleza cristalina se vuelve a hacer evidente a partir de su patrón de difracción de electrones, figura 6.22-B. Los anillos concéntricos mostrados en la figura 6.22-B son característicos de los materiales policristalinos, cada uno de los anillos corresponde a uno de

los planos cristalográficos de una estructura FCC como se indica en la misma figura. En la figura 6.22-C se muestra otro nanocristal de plata de 30 nm de diámetro y en la figura 6.22-D se muestra la transformada de Fourier de este cristal.



Figura 6.22. (A) Imagen HRTEM de las nanopartículas de plata obtenidas mediante radiación con ultrasonido. (B) Patrón de difracción de electrones del conjunto de nanopartículas mostradas en la figura A. (C) Nanopartícula de 30 nm. (D) Transformada de Fourier de la nanopartícula de la figura C.

La presencia de plata en los nanocompuestos se examinó mediante un análisis de EDX. El espectro de EDX mostrado en la figura 6.23 indica la presencia de C, O, Cu, Os y Ag en la región indicada en la micrografía anexa. El Cu proviene de la rejilla donde se soportó el

microcorte, el Os proviene del tetra oxido de osmio empleado para el tenido de fase elastomérica del ABS. No se encontró evidencia de Ti proveniente del sonotrodo.



Figura 6.23. Patron de EDX de las nanoparticulas de plata depositadas sonoquimicamente sobre el ABS.

6.4.3. Espectroscopia Raman

Se aplicó la técnica de espectroscopia Raman para caracterizar uno de los nanocompuesto de ABS/Ag y para proveer conocimiento acerca de la estructura, naturaleza de enlace y cambio en el estado del material una vez realizada la deposición sonoquímica. Los espectros Raman de las placas de ABS antes y después del tratamiento sonoquímico se muestra en la figura 6.24. Sólo se analizaron las muestras obtenidas del experimento #6.

Los picos característicos del ABS aparecen en ambos espectros. El pico en 1001 cm⁻¹ corresponde a la flexión fuera del plano de los enlaces C–H del grupo vinilo (R–CH=CH₂), presente en las cadenas de polibutadieno. El pico en 2238 corresponde al estiramiento del triple enlace del grupo nitrilo (R–C≡N), presente en el acrilonitrilo. Por último, el pico en 3055 corresponde al estiramiento de los enlaces C–H de los anillos aromáticos presentes en las cadenas del copolimero de estireno-acrilonitrilo. Los pequeños picos entre 800 y 900 cm⁻¹ se relacionan a los estiramientos C–C.

Además de los picos atribuidos al ABS, en el espectro Raman del nanocompuesto ABS/Ag se observan dos picos muy intensos en 1355 y 1577 cm⁻¹. Estos dos picos indican la presencia de

carbón puro sobre la superficie de la placa de ABS. El pico en 1355 corresponde a carbón amorfo (hibridación sp3) y el pico en 1577 a carbón tipo grafito (hibridación sp2). Estos dos picos están ausentes en las placas de ABS que no han sido tratadas sonoquímicamente con plata. La explicación de la presencia de estos dos picos intensos se debe a un fenómeno conocido como SERS (surface-enhanced Raman scattering). SERS es el aumento significativo en la dispersión Raman debido a moléculas absorbidas sobre la superficie de una partícula metálica de dimensiones nanométricas. El factor de incremento en las señales puede ser tan grande como 10^{14} - 10^{15} . SERS es también una técnica de análisis muy sensible que brinda la posibilidad de obtener señales a partir de una sola molécula de material.



Figura 6.24. Espectro Raman de la placa de ABS sin y con recubrimiento sonoquímico de nanopartículas de plata.

Perkas y colaboradores han probado en varias de sus investigaciones que la presencia de estos dos picos, 1355 y 1577 cm⁻¹, son una prueba de la existencia de nanopartículas de plata sobre el sustrato polimérico y que además brindan pistas sobre el mecanismo de deposición de las

nanopartículas sobre distintos sustratos poliméricos [55, 56, 57, 91]. A continuación se analiza el mecanismo de deposición propuesto por Perkas y colaboradores.

6.4.4. Mecanismo de deposición (Raman y SEM)

De acuerdo a los resultados de espectroscopia Raman, Perkas y colaboradores sugirieron que la presencia de carbono sobre la superficie de las nanopartículas de plata indica que las nanopartículas de plata fueron lanzadas a una temperatura y velocidad lo suficientemente alta como para causar el derretimiento y carbonización del material polimérico en los puntos de contacto con las nanopartículas.

Como se mencionó en las secciones 2.2.4 y 2.2.5, los efectos que el ultrasonido tiene en un medio líquido se deben a un fenómeno conocido como cavitación acústica. La cavitación acústica es la formación, crecimiento y colapso implosivo de micro burbujas en un líquido. Durante la implosión de las microburbujas, se generan temperaturas y presiones extremadamente altas (hasta 5000° C y 1000 atm). Además, cuando tales burbujas colapsan cerca de una superficie sólida, se forman microchorros que se mueven a velocidades de varios cientos de metros por segundo. Estos microchorros lanzan las nanopartículas de plata hacia la superficie del sustrato polimérico. La colisión de las nanopartículas de plata con el ABS causa un derretimiento local del ABS en los puntos de contacto. Las altas temperaturas desarrolladas localmente dentro y fuera de las microburbujas pueden también causar la degradación térmica de las cadenas del polímero, resultando en la formación de pequeñas cantidades de carbono en estado puro. Este carbono en estado puro es fácilmente detectado mediante espectroscopia Raman, figura 6.24.

El mecanismo de deposición propuesto por Perkas y colaboradores explica el porqué las nanopartículas quedaron fuertemente adheridas a la superficie de las placas de ABS. Después de diez ciclos de lavado, el recubrimiento de las placas de ABS se mantuvo intacto. Es decir, el contenido de plata y la apariencia física del recubrimiento no se vieron alterados.

En una investigación sobre la deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre Nylon 6,6, Gedanken y colaboradores reportaron que las nanopartículas además de ser depositadas sobre la superficie del Nylon, también penetraron al interior de este. En esa investigación se reportó haber encontrado nanopartículas de plata en el interior de los pellets de Nylon. Las nanopartículas que penetraron al interior de los pellets principalmente tenían diámetros de 20 nm. Sin embargo, también se encontraron algunos aglomerados de hasta 100 nm.

Con el propósito de determinar si las nanopartículas de plata penetraron la superficie de las placas de ABS, se realizaron varios cortes en un equipo de ultramicrotomo. En la figura 6.25 se muestra una micrografía de barrido electrónico de uno de los microcortes. En esta micrografía se observa la presencia de varias nanopartículas incrustadas en el interior de las placas de ABS. El diámetro promedio de las nanopartículas fue de 20 nm. Este resultado concuerda con lo reportado por Gedanken y colaboradores [56].



Figura 6.25. Microcorte de la sección transversal de una placa de ABS recubierta sonoquímicamente con nanopartículas de plata.

6.5. Análisis antimicrobiales de nanocompuestos seleccionados

Como se mencionó en la sección 5.6.7, los análisis antimicrobiales se realizaron solamente para aquellos nanocompuestos con mejores características morfológicas (buena distribución, buena dispersión y tamaños de partícula entre los 20 y 60 nanómetros.) Para efectos comparativos, también se evaluó la actividad microbicida de los nanocompuestos preparados mediante mezclado en fundido. En la tabla 6.7 se enlista el conjunto de muestras evaluadas microbiológicamente, junto con la descripción del experimento mediante el cual éstas fueron obtenidas, el contenido de plata y el diámetro promedio de las nanopartículas.

Muestra	Método de	Comentarios	Contenido	Diámetro de
	síntesis	Comentarios	de Plata	NanoAg
1		Blanco GP-35	0 ppm	
2	Recubrimiento Sonoquímico	Experimento #5	40 ppm	45.5 nm
3	Recubrimiento Sonoquímico	Experimento #6	75 ppm	41.3 nm
4	Recubrimiento Sonoquímico	Experimento #11	23 ppm	43 nm
Ι	Mezclado en fundido y Sonoquímico	Nanopartículas sintetizadas y depositadas sonoquímicamente sobre la resina GP-35 y mezclada en fundido en extrusor doble husillo DSM.	1000 ppm	45 nm
II	Mezclado en fundido	Nanopartículas de NanoAmor mezcladas en fundido con la resina GP-35 en extrusor doble husillo DSM.	1000 ppm	20 nm

Tabla 6.7. Muestras seleccionadas para los análisis antimicrobiales

Los análisis antimicrobiales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Investigación Clínica de la Universidad Autónoma de Coahuila, bajo la coordinación de la Dra. Alma Rosa Paredes Gutiérrez. Los microorganismos evaluados fueron Aspergillus niger, Escherichia coli y Staphylococcus aureus. A continuación se presentan los resultados de los análisis cualitativos y cuantitativos de la actividad antimicrobial de los nanocompuestos seleccionados.

6.5.1. Análisis cualitativos

Cada uno de los microorganismos antes mencionados se sembró sobre un medio de cultivo específico contenido en una caja Petri. Las muestras impregnadas con nanopartículas de plata

se colocaron sobre la superficie del agar y se dejaron incubar 24 para el hongo y 48 horas para las bacterias. Al término del periodo de incubación se examinó cada uno de los cultivos para ver si existía un halo de inhibición. En la figura 6.26, 6.27, 6.28 se muestran las fotografías de los cultivos de Aspergillus niger, Escherichia coli y Staphylococcus aureus, respectivamente.

Muestra #1 (Blanco)



Muestra #2

Muestra #3







Muestra #4



Muestra II





Figura 6.26. Cultivos de hongo Aspergillus Niger en presencia de nanocompuestos de ABS/Ag seleccionados.

Con respecto a la capacidad fungicida de los nanocompuestos, sólo se observaron halos de inhibición en los cultivos de hongo que contenían las muestras #2, #3 y #4, ver figura 6.26.

Esto quiere decir que solamente los nanocompuestos preparados mediante la técnica sonoquímica presentaron una actividad fungicida. Los nanocompuestos preparados mediante mezclado en fundido (muestras I y II) no inhibieron apreciablemente el crecimiento del hongo. Dicho de otra forma, los halos de inhibición se observaron solamente alrededor de las placas de ABS recubiertas sonoquímicamente con nanopartículas de plata.

Aún y cuando el contenido de plata en los nanocompuestos mezclados en fundido fue mucho mayor que el contenido de plata en los nanocompuestos recubiertos sonoquímicamente (hasta 25 veces más, ver tabla 6.7) no se observó actividad fungicida apreciable. Este hecho se debe definitivamente a que las nanopartículas de plata depositadas en la superficie de las placas de ABS liberan instantáneamente iones de plata, mientras que las que se encuentran mezcladas en fundido dependen de la capacidad de difusión de agua al interior del polímero para poder liberar los iones. Como se determinó en la sección 6.1, el porcentaje de humedad que es capaz de difundirse al interior del Terluran® GP-35, al estar sumergido un día en agua, es de 0.52%. Ésta pequeña cantidad de humedad presente en el polímero es la razón de la escasa migración de iones de plata hacia el exterior de las placas de ABS y por lo tanto de su baja actividad microbicida.

Los diámetros de inhibición del hongo A. Niger fueron de 2.0 cm para la muestra #2, 2.3 cm para la muestra #3 y 2.5 cm para la muestra #4. Como se puede observar en la tabla 6.7, el diámetro promedio de las nanopartículas fue muy similar en todas estas muestras; sin embargo el contenido de plata varió de forma significativa.

La diferencia entre la muestra #2 y #3 fue el tiempo de sonificación empleado. El tiempo de sonificación de la muestra #2 fue de 2 horas mientras que para la muestra #3 fue de 4 horas. Como se mencionó en la sección 6.2.1.1 el efecto que tuvo el tiempo de sonificación se vio reflejado sólo en el contenido de plata de la muestra y por lo tanto en la cantidad de nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie. Para la muestra #3 el contenido de plata fue de 75 ppm, mientras que para la muestra #2 fue de sólo 40 ppm. Esta diferencia de concentraciones en las muestras #2 y #3 se vio reflejada en el tamaño de los halos de inhibición, los cuales fueron de 2.0 cm para la muestra #2, 2.3 cm para la muestra #3. Es decir, la muestra con mayor número de nanopartículas en su superficie, generó un halo de inhibición más amplio.

Para el caso de la muestra #4, el contenido de plata fue de sólo 23 ppm, sin embargo el diámetro del halo de inhibición fue el más grande de los reportados para el hongo A. Niger (2.5 cm). Este resultado podría parecer a simple vista contradictorio. No obstante, existe una explicación lógica. A diferencia de las muestras #2 y #3, en la muestra #4 se utilizó un agente estabilizante (PVP.) La ventaja principal de usar un agente estabilizante es que éste evita la presencia de aglomerados, y por lo tanto se obtienen nanocompuestos con recubrimientos muy homogéneos sobre la superficie de las placas. Perkas y colaboradores encontraron este mismo comportamiento en su estudio sobre la deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre pellets porosos de polipropileno [55]. Perkas y colaboradores reportaron haber logrado la misma actividad bactericida en muestras con 50% menos de plata pero con mejores dispersiones, producto de la utilización de PVP como agente estabilizante.

En la figura 6.27 se muestran los cultivos de la bacteria E. Coli en presencia de los nanocompuestos de ABS/Ag. Al igual que en los cultivos de hongo, sólo se observaron halos de inhibición en aquellos cultivos que contenían las muestras #2, #3 y #4, ver figura 6.26. No hubo señales claras de inhibición para aquellos cultivos que contenían las muestras I y II. Esto quiere decir que sólo los nanocompuestos de ABS/Ag sintetizados sonoquímicamente mostraron tener un efecto bactericida importante, mientras que los nanocompuestos preparados mediante mezclado en fundido no presentaron una actividad bactericida apreciable. Este resultado se presenta de forma cuantitativa en la tabla 6.8.

Como se mencionó en la tabla 2.2, existen dos grupos generales de bacterias: las Grampositivas y las Gramnegativas. La diferencia entre estos dos grupos de bacterias es su envoltura celular. La pared celular Grampositiva se caracteriza por la presencia de una capa de peptidoglicano muy gruesa. La pared celular Gramnegativa, por el contrario, contiene una capa fina de peptidoglicano adyacente a la membrana citoplásmica. Debido a estas diferencias estructurales en las membranas de las bacterias, y debido a que el mecanismo de acción de las nanopartículas de plata involucra la interacción con la membrana celular. Se consideró útil evaluar la actividad antibacterial en ambos tipos de membrana celular. Como se puede consultar de la tabla 2.2, la E. Coli es Gramnegativa, mientras que la S. Aureus es Grampositiva. Por lo tanto sólo falta discutir el efecto antibacterial de los nanocompuestos ante las bacterias Grampositivas S. aureus.


Figura 6.27. Cultivos de E. Coli en presencia de nanocompuestos de ABS/Ag.

En la figura 6.28 se muestran los cultivos de la bacteria S. Aureus en presencia de las muestras #1, #3 y #4. Como se puede observar, sólo hubo un crecimiento notorio de bacterias en la muestra #1, es decir el blanco. Tanto para la muestra #3, como para la muestra #4 no se

observó crecimiento importante alrededor de las placas. Esto confirma de forma cualitativa que los nanocompuestos sintetizados sonoquímicamente también presentaron un efecto antibacterial ante la bacteria grampositiva S. Aureus.



Figura 6.28. Cultivos de S. Aureus en presencia de nanocompuestos de ABS/Ag. A) Blanco, B) Muestra #3 y C) Muestra #4.

6.5.2. Análisis cuantitativos

Mediante el método de dilución cuantitativa por dilución y conteo, se determinó el porciento de inhibición microbiana de cada uno de los nanocompuestos seleccionados, los resultados se presentan en la tabla 6.8. Los nanocompuestos fabricados mediante la técnica sonoquímica (muestras #2, #3 y #4) mostraron porcientos de inhibición mayores a 90%, mientras que los nanocompuestos preparados mediante el mezclado en fundido (muestras I y II) presentaron porcentajes inferiores al 20%. Como se mencionó en la sección anterior, la migración de los iones de plata se facilita cuando las nanopartículas se encuentran depositadas directamente sobre la superficie del sustrato polimérico. Por esta razón es que los nanocompuestos recubiertos sonoquímicamente tuvieron mayores porcentajes de inhibición que aquellos nanocompuestos donde las nanopartículas de plata fueron mezcladas directamente con el polímero.

Los porcentajes de inhibición obtenidos para la bacteria grampositiva (S. Aureus), fueron ligeramente mayores a los obtenidos para la bacteria gramnegativa (E. Coli). Esto se debe posiblemente a que la membrana de las bacterias grampositivas, al ser más delgada, son

penetradas más fácilmente por los iones de plata. En el caso de los nanocompuestos preparados mediante el mezclado en fundido, se observaron porcientos de inhibición mayores en las muestras que contenían las nanopartículas de plata de NanoAmor (Muestra II). Esto se pudo haber debido a que las nanopartículas de NanoAmor tenían diámetros promedio de 20 nm, mientras que las sintetizadas sonoquímicamente (Muestra I) tenían diámetros promedio de 45 nm. Además de acuerdo a los resultados presentados en la sección 6.3.2 (figura 6.19), el tamaño de los aglomerados fue menor para el caso de los nanocompuestos preparados con nanopartículas de plata de NanoAmor.

Muestra	A. Niger		E. Coli		S. Aureus	
	CFU ml⁻¹	% inhibición	CFU ml⁻¹	% inhibición	CFU ml ⁻¹	% inhibición
Blanco	2.10E+07		2.09E+07		2.63E+07	
# 2	2.01E+06	94.4%	1.96E+06	90.6%		
# 3	1.47E+06	93.0%	1.29E+06	93.8%	1.06E+06	96.0%
# 4	1.19E+06	94.3%	1.16E+06	94.4%	1.16E+06	95.6%
I	2.09E+07	0.5%	1.99E+07	4.8%		
	1.96E+07	6.7%	1.69E+07	19.1%		

Tabla 6.8. Porcentaje de inhibición de microorganismos seleccionados

VII. CONCLUSIONES

Mediante el empleo de una novedosa técnica sonoquímica fue posible sintetizar nanopartículas de plata e incrustarlas sobre la superficie de una placa de ABS. Los análisis físicos y químicos mostraron que las fases depositadas correspondían a nanocristales de plata. En cuanto al estudio de las variables de proceso, se encontró que el diámetro de las nanopartículas varía de acuerdo a la concentración inicial de los iones de plata, la temperatura de reacción y la intensidad del ultrasonido. El tiempo de radiación sonoquímica no mostró efecto alguno sobre el diámetro de las nanopartículas, pero si sobre la cantidad de nanopartículas depositadas sobre las placas de ABS. Las condiciones de reacción que mejor características morfológicas generaron fueron una concentración de AgNO₃ de 0.05 M, una temperatura de reacción de 30°C y un tiempo de sonificación de 2 horas. Se encontró evidencia de que el mecanismo de adhesión de las nanopartículas de plata al ABS no involucra la creación de nuevos enlaces entre la plata y los grupos nitrilo del polímero, sino más bien es una adsorción física resultado de los efectos del ultrasonido. Las nanopartículas de plata son lanzadas a una temperatura y velocidad lo suficientemente alta como para causar el derretimiento y carbonización del material polimérico en los puntos de contacto con las nanopartículas. Los nanocompuestos de ABS/Ag preparados mediante esta técnica mostraron tener una actividad antimicrobiana muy significativa.

En cuanto a la fabricación de masterbatches mediante el método sonoquímico, no fue posible depositar cantidades de nanopartículas de plata lo suficientemente altas como para considerar la resina un masterbatch. La cantidad de plata adherida a la resina fue de solo un 0.1%, mientras que un masterbatch generalmente contiene un 1%. De cualquier forma se evaluó la dispersión de las nanopartículas al mezclar la resina en fundido, y se encontró que el grado de dispersión es casi el mismo que cuando se emplea un masterbatch preparado por el método convencional. En cuanto a la actividad antimicrobial de los nanocompuestos preparados mediante mezclado en fundido, el poder bactericida y fungicida fue muy bajo. En resumen, no se encontró ventaja alguna de emplear el método sonoquímico para la elaboración de masterbatches.

En conclusión, la técnica sonoquímica mostró ser un procedimiento simple y efectivo para el recubrimiento de placas de ABS con nanopartículas de plata. Además, los materiales fabricados mediante esta técnica mostraron poseer una actividad antimicrobiana significativa.

VIII. <u>TRABAJO FUTURO</u>

- Utilizar sustratos mesoporosos con el propósito de maximizar la cantidad de plata depositada en el material.
- Utilizar fibras sintéticas como sustrato para la síntesis y deposición sonoquímica (proveen mayor área superficial).
- Sustituir el Argón por una mezcla de Ar/H2, esto con el propósito de incrementar la concentración de radicales H•.
- Evaluar el tiempo de actividad antimicrobiana de los nanocompuestos (tiempo de vida).

IX. BIBLIOGRAFIA

[1] H.S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, New York, 2004.

[2] John A. Blackman, Metallic Nanoparticles, Elsevier, 2009.

[3] Bharat Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 2nd edition, Springer Science, Inc.

[4] John Mongillo, Nanotechnology 101, GREENWOOD PRESS.

[5] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "*Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*", J. Chem. Phys., Vol. 116, No. 15, 6755-6759.

[6] Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia, *"Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver"*, Chem. Eur. J. 2005, 11, 454 – 463.

[7] Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood. *Supramolecular chemistry*, 2nd ed, © 2009, John Wiley & Sons, Ltd.

[8] F.E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q.A. Pankhurst, K.-P. Martinek: Nature 407, 691–692 (2000)

[9] L.B. Hunt, "*The True Story of Purple of Cassius*", Johnson Matthey & Co Limites, London, 134-139.

[10] C. N. Ramachandra Rao, Giridhar U. Kulkarni, a P. John Thomasa and Peter P.

Edwardsb, "Metal nanoparticles and their assemblies", Chem. Soc. Rev., 2000, 29, 27-35

[11] Libor Kvitek, Robert Prucek, "*Review The preparation and application of silver nanoparticles*", J Mater Sci (2005), Published online: 08 July 2005.

[12] Kenneth J. Klabunde, "*Nanoscale Materials in Chemistry*", 2001 John Wiley & Sons, Inc.

[13] I. LEE, S. W. HAN and K. KIM, J. Raman Spectr. 32 (2001) 947.

[14] R. BRAUSE, H. MOLTGEN and K. KLEINERMANNS, Appl. Phys. B-Lasers Opt. 75 (2002) 711.

[15] T. TSUJI, T. KAKITA and M. TSUJI, Appl. Surf. Sci. 206 (2003) 314.

[16] M. PROCHAZKA, P. MOJZES, J. STEPANEK, B. VLCKOVA and P. Y. TURPIN, Anal. Chem. 69 (1997) 5103. [17] P. SMEJKAL, K. SISKOVA, B. VLCKOVA, J. PFLEGER, I. SLOUFOVA, M.

SLOUF and P. MOJZES, Spectrochimica Acta Part a-Molecular Biomol. Spectr. 59 (2003) 2321.

[18] Goia, D. V., and Matijevic, E., "Preparation of monodispersed metal particles", New Journal of Chemistry, 1998, 1203-1215.

[19] Shirtcliffe, N., Nickel, U., and Schneider, S., "Reproducible preparation of silver sols with small particle size using borohydride reduction: for use as nuclei for preparation of larger particles", Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211, 122-129.

[20] Van Hyning, D. R., Klemperer, W. G., and Zukowski, C. F., "Silver nanoparticle formation: predictions and verification of the aggregative growth model", Langmuir, 2001, 17, 3128–3135.

[21] Van Hyning, D. R., Klemperer, W. G., and Zukowski, C. F., "Characterization of colloidal stability during precipitation reactions", Langmuir, 2001, 17, 3120–3127.

[22] Kvitek, L., Prucek, R., Panacek, A., Novotny, R., Hrba, J., and Zboril, R., "The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis", Journal of Materials Chemistry, 2005, 15, 1099-1105.

[23] Panacek, A. L., Kivtek, L., Prucek, R., Milan, K., Vecerova, R., and Pizurova, N., "Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity", Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (33), 16248-16253.

[24] Sondi, I., Goia, D. V., and Matijevi, E., "Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260 (1), 75-81.

[25] Lim, P.Y., Liu, R. S., She, P. L., Hung, C. F., and Shih, H. C., "Synthesis of Ag nanospheres particles in ethylene glycol by electrochemical-assisted poliol process", Chemical Physical Letters, 2006, 420 (4-6), 304-308.

[26] Gao, Y., Peng, J., Li, S., Lifeng, L., Xiaoqin, Y., Zhenping, Z., Dongfang, L., and Jianxiong, W., "Growth mechanism of silver nanowires synthesized by polyvinylpyrrolidone-assisted polyol reduction", Journal of Physics D-Applied Physics, 2005, 38 (7), 1061-1067.
[27] Tsuji M., Nishizawa, Y., Matsumoto, K., Kubokawa, M., Miyamae, N., and Tsuji, T., "Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method", Materials Letters, 2006, 60 (6), 834-838.

[28] Silvert P. Y., Ronaldo, H. U., Duvauchelle, N., Vijayakrishnan, V., and Elhsissen, K. T., "Preparation of colloidal silver dispersions by the poliol process.1. Synthesis and

characterization", Journal of Materials Chemistry, 1996, 6 (4), 573-577.

[29] NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS Synthesis, Properties, and Applications; Copyright 0 2004 by Imperial College Press.

[30] Edited by Gunter Schmid, "Clusters and Colloids From Theory to Applications", VCH Publishers, Inc.

[31] K. S. Suslick et. al., *"The chemistry of ultrasound"*, Suslick Research Group Chemistry University of Illinois.

[32] Herman F. Mark, "*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*", Volume 12, Wiley-Interscience; 3 edition (October 21, 2004)

[33] Timothy J. Mason, John Philip Lorimer, "Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing", Wiley-VCH 2002.

[34] K. S. Suslick et. al. "*Acoustic cavitation and its chemical consequences*", School of Chemical Sciences, University of Illinois at Urbana-Champaign, 600 S. Mathews Ave., Urbana, IL 61801, USA

[35] Timothy J. Mason, "Advances in sonochemistry", Vol 4, 1996, Jai Press Inc.

[36] Timothy J. Mason, "Advances in sonochemistry", Vol 5, 1999, Jai Press Inc.

[37] Timothy J. Mason, "Advances in sonochemistry", Vol 6, 2001, Jai Press Inc.

[38] Ashokkumar, M.; Grieser, F. Chem. Eng. Rev. 1999, 15, 41-83 and references therein.

[39] Mason, T. J.; Lorimer, J. P. Sonochemistry: Theory, *Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1988.

[40] Mason, T. J. (ed.) Sonochemistry: *The Uses of Ultrasound in Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.

[41] Mason. T. J. Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering, Ellis Horwood, Chichester, 1991.

[42] Mason, T. J. (ed.) Advances in Sonochemistry, Vols. 1–5, JAI Press. Connecticut, 1999.

[43] Suslick, K. S. (ed.) Ultrasound: *Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH Publishers, New York, 1988.

[44] Suslick, K. S.; Crum, L. A. in *Handbook of Acoustics* (Crocker, M.J. ed.) John Wiley & Sons, New York, 1998, pp. 243–253.

[45] Suslick, K. S.; Price, G.J. Ann. Rev. Mater. Sci. 1999, 29, 295–326.

[46] Price, G.J. (ed.) *Current Trends in Sonochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.

[47] Grieser, F. in Studies in Surface Science and Catalysis (Kamat, P.V.; Meisel, D. eds.)1996, 103, 57–77.

[48] Frank Caruso, "Colloids and Colloid Assemblies", ©2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[49] Gutierrez, M.; Henglein, A.; Dohrmann, J. K. J. Phys. Chem. 1987, 91, 6687–6690.

[50] C.L. Bianchi, E. Gotti, L. Toscano, and V. Ragaini, Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4, 317.

[51] J.P. Xie Dyeing, J.F. Ding, T.J. Mason, and G.E. Attenburrow, "*Influence of power ultrasound on leather processing*". Part 1, Journal of American Leather Chemist Association, 1999, 94, 146-157.

[52] Perkas, N.; Wang, Y.; Koltypin, Y.; Gedanken, A.; Chandrasekaran, S. Chem Commun 2001, 988.

[53] Landau, M. V.; Vradman, L.; Herskowitz, M.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. J Catal 2001, 201, 22.

[54] Perkas, N.; Phan Minh, D.; Gallezot, P.; Gedanken, A.; Besson, M. J Appl Catal B 2005, 159, 121.

[55] Perkas, N,; Shuster M.; Amirian , Koltypin Y.; Gedanken A.; "Sonochemical Immobilization of Silver Nanoparticles on Porous Polypropylene", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, 1719–1729 (2008)

[56] Ilana Perelshtein, Guy Applerot, Nina Perkas, Geoffrey Guibert, Serguei Mikhailov and Aharon Gedanken, "Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity", Nanotechnology 19 (2008) 245705 (6pp).

[57] N. Perkas, G. Amirian, S. Dubinsky, S. Gazit, A. Gedanken, "Ultrasound-Assisted Coating of Nylon 6,6 with Silver Nanoparticles and Its Antibacterial Activity", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 1423–1430 (2007).

[58] http://www.nanosii.com/tutorial.html

[59] Chang TW, Weinstein L. "Prevention of herpes keratoconjunctivitis in rabbits by silver sulfadiazine". Antimicrob. Agents Chemother. (December 1975)8 (6): 677–8.

[60] Feng Q L et al 2000 J. Biomed. Mater. Res. 52 662-8

[61] Atiyeh BS, Costagliola M, Hayek SN, Dibo SA. "Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature". Burns : journal of the International Society for Burn Injuries. (March 2007) 33 (2): 139–48

[62] Lo SF, Hayter M, Chang CJ, Hu WY, Lee LL. "A systematic review of silver-releasing dressings in the management of infected chronic wounds". Journal of clinical nursing (August 2008) 17 (15): 1973–85

[63] Klasen HJ. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II: renewed interest for silver. Burns 2000:26.

[64] Wohrmann RM, Munstedt H. Zur bestimmung der freisetzung von silberionen aus silbergef .ulltem polyurthan. Infection 1998;26:49–52.

[65] S. H. Jeong, S. Y. Yeo and S. H. Yi, J. Mater. Sci. 40 (2005) 5407.

[66] Russel AD, Chopra I. Understanding antibacterial action and resistance. Hemel, Hempstead, Hertofdshire: Ellis Horwood; 1996

[67] H. Jiang, S. Manolache, A. C. Lee Wong, F. S. Denes, J. Appl. Polymer Science, Vol. 93, 1411–1422 (2004)

[68] Morones, J.; Elechiguerra, J.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J.; Ramirez, J. T.; Yacaman, M. Nanotechnology 2005, 16, 2346.

[69] Matsumura Y et al 2003 Appl. Environ. Microbiol. 69, 4278-81

[70] Gupta A, Maynes M and Silver S 1998 Appl. Environ. Microbiol. 64, 5042-5

[71] Feng Q L et al 2000 J. Biomed. Mater. Res. 52 662-8

[72] Nover L, Scharf K D and Neumann D 1983 Mol. Cell. Biol. 3, 1648–55

[73] 21. Trevors JT. Survival of escherisia coli donor recipient and transconjungent cells in

soil. Water Air Soil Pollut 1987;34: 409–414.

[74] Radhesh Kumar, Helmut M.unstedt, Silver ion release from antimicrobial

polyamide/silver composites, Biomaterials 26 (2005) 2081-2088

[75] Samuel N. Luoma, SILVER NANOTECHNOLOGIES AND THE ENVIRONMENT:

OLD PROBLEMS OR NEW CHALLENGES?

[76] Henig, R. M. (2007). Our silver-coated future. OnEarth, 29(3), 22–29.

[77] Fauss, E. (2008) Silver Nanotechnology Commercial Inventory. Washington, DC:

Woodrow Wilson International Center for Scholars, Project for Emerging Nanotechnologies. Available at <u>www.nanotechproject.org/inventories/silver</u>

[78] Gibbons, B., and Warnar, L. (2005), The role of antimicrobial silver nanotechnology.Medical Device and Diagnostic Industry Magazine. August. Available at

http://www.devicelink.com/mddi/archive/05/08/005.html

[79] Vermeulen, H., van Hattem, J. M., Storm-Versloot, M. N., and Ubbink, D. T. (2007).

Topical silver for treating infected wounds. Cochrane Database Systematic Reviews, Issue 1.

Art. No.: CD005486. DOI: 10.1002/14651858.CD005486.pub2

[80] Lubick, N. (2008). Ceramic filter makes water treatment easy. Environmental Science and Technology, 42, 649–650.

[81] Braydich-Stolle, L., Hussain, S., Schlager, J. J., and Hofmann, M.-C. (2005). In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cells. Toxicological Sciences 2005 88(2):412-419.

[82] Herman F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 1, Wiley-Interscience; 3 edition (October 21, 2004)

[83] David K Platt, Engineering and High Performance Plastics, Rapra Market Report, June2003

[84] Michel Biron, Thermoplastics and Thermoplastics Composites, Elsevier Science 2007

[85] R. Kumar, S. Howdle, H. Munstedt, Polyamide/Silver Antimicrobials: Effect of Filler Types on the Silver Ion Release, Wiley InterScience, 6 July 2005

[86] S. Askari, R. Halladj, B. Nasernejad, Characterisation and preparation of sonochemically synthesised silver–silica nanocomposites, Materials Science-Poland, Vol. 27, No. 2, 2009.

[87] N. Perkas, G. Amirian, G. Applerot, E. Efendiev, Y. Kaganovskii, A. Ghule, B. Chen,

Y. Ling y A. Gedanken, Depositing silver nanoparticles on/in a glass slide by the sonochemical method, Nanotechnology 19 (2008) 435604 (9pp)

[88] S. Pierre, R. Herrera, N. Duvauchelle, V. Vijayakrishnan y K. Elhsissen, Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 1 -Synthesis and characterization, J. Mater. Chem., 1996, 6(4), 573-577.

[89] R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. T. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken, The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles, J. Mater. Chem., 1999, 9, 1333–1335.

[90] V. G. Pol, D. N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, y A. Gedanken, Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres, Langmuir 2002, 18, 3352-3357.

[91] L. Hadad, N. Perkas, Y. Gofer, J. Calderon-Moreno, A. Ghule, A. Gedanken, Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Wool Fibers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 1732–1737 (2007).

ANEXOS

APENDICE A: Biocidas en Plásticos

Función del agente biocida

Los biocidas, también conocidos como agentes antimicrobiales, son aditivos químicos utilizados en una variedad de artículos plásticos. De acuerdo a su acción biológica pueden ser clasificados como fungicidas, bactericidas o algicidas. Existen dos razones fundamentales para utilizar agentes biocidas en artículos fabricados de plástico. La primera y más antigua de ellas es la de impartir una protección al plástico contra el crecimiento de bacterias, hongos o moho [14-15]. Algunos de los aditivos utilizados en la formulación de materiales plásticos pueden servir como fuente de alimento para microorganismos, favoreciendo así el crecimiento de hongos y bacterias. Debido a que estos microorganismos consumen los aditivos del plástico, el crecimiento y proliferación de estos pequeños organismos puede ocasionar la pérdida de las propiedades mecánicas y ópticas del material. La segunda y más reciente de la razones por las cuales se usan los agentes biocidas en las formulaciones plásticas se deriva de la necesidad cada vez creciente de proveer superficies higiénicas con propiedades antisépticas, es decir antimicrobiales [15]. Ejemplos de estas aplicaciones los encontramos en el área médica y la industria de alimentos: catéteres, mascaras para cirugía, bandas higiénicas, pañales, filtros, válvulas del corazón, equipo de procesamiento de alimentos, empaquetado de alimentos, etc. [16-18]

Con el propósito de matar microorganismos, los biocidas se incorporan a una matriz polimérica ya sea mediante mezclado en fundido o mediante impregnación superficial, es decir en forma de recubrimiento. Algunos plásticos tales como poliestireno, ABS, policarbonato, epóxidos, acrílicos, nylons, acetales, y poliesters normalmente son resistentes al ataque de bacterias u hongos. Otros como los uretanos, los polietilenos de baja densidad, los alquidicos, los fenólicos y los vinilos flexibles pueden ser bajo ciertas circunstancias afectados por el crecimiento de estos microorganismos en sus superficies. Aun y cuando las resinas por

si solas pueden ser resistentes, los aditivos tales como plastificantes, estabilizadores, rellenos y lubricantes pueden servir como alimento para los hongos y bacterias [19].

Microbiología básica y los plásticos.

Los microorganismos que son de importancia en el área de plásticos pueden ser clasificados en tres grandes grupos, (ver figura 1). Los virus no han sido incluidos aquí debido a que son considerados parásitos intracelulares y solo subsisten dentro de las células de los microorganismos [15].

Bacterias

Las bacterias son un grupo de organismos unicelulares pequeños que carecen de núcleo, su tamaño varia de 1 a 10 micrómetros (µm). Algunas producen enfermedades (las patógenas), mientras que otras son benéficas para el hombre [20]. Pueden degradar a los plásticos al alimentarse de materias primas tales como aditivos; al crecer sobre el plástico pueden causar malos olores, marcas y picaduras en la superficie (figura 2). Los materiales plásticos pueden también promover el crecimiento y la proliferación de organismos patógenos [15], convirtiendo así a los plásticos en una fuente de transmisión de infecciones [23,24].



Figura 1. Tres diferentes tipos de microorganismos

Hongos

El moho es un hongo que se encuentra tanto al aire libre como en interiores. Existen muchas especies de mohos que son especies microscópicas del reino fungi que crecen en formas de filamentos pluricelulares o unicelulares. Crecen mejor en condiciones cálidas y húmedas; se reproducen y propagan mediante esporas [20]. Los moho puede degradar los plásticos y crecer dentro de ellos (figura 3), reduciendo la resistencia estructural, conductividad y otras

propiedades físicas. Pueden ocasionar un mal aspecto visual sobre la superficie y potencialmente propiciar el crecimiento de hongos que producen micotoxinas dañinas [15].

Se denomina levadura a cualquiera de los diversos hongos microscópicos unicelulares que son importantes por su capacidad para realizar la fermentación de hidratos de carbono, produciendo distintas sustancias. La levadura puede también manchar y causar malos olores en los plásticos [15].



Figura 2. Teñido de película de PVC por bacteria



Figura 3. Vista microscópica de *Penicillium Sp.* creciendo dentro de una matriz polimérica.

Algas

Se llaman algas a diversos organismos fotosintetizadores de organización sencilla que viven en el agua o en ambientes muy húmedos. Pertenecen al reino protista y técnicamente, las algas son los organismos autótrofos que realizan la fotosíntesis oxigénica [20]. Aunque pueden causar un mal aspecto debido a su coloración verde, café o negra, por si solas las algas no causan daño a los plásticos debido a que no los utilizan como fuente de nutrientes. Sin embargo, pueden atrapar agua y propiciar el crecimiento de hongos y efectos físicos de congelamiento y empapamiento [15].

Tipos de agentes biocidas

A continuación se muestra una clasificación química de los diferentes tipos de agentes biocidas utilizados en la industria del plástico [15,21]:

1. *Sales de amonio cuaternario*. Dañan la membrana celular de las bacterias; aunque su aplicación en plásticos no es muy común, algunas veces se usan como fungicidas.

- 2. Fenólicos y fenólicos clorados. Un ejemplo común es el triclosán (figura 4), un potente agente antibacteriano y fungicida. En condiciones normales se trata de un sólido incoloro con un ligero olor a fenol. El triclosán está presente en muchos productos cosméticos (jabones, desodorantes, pastas de dientes, etc.) como agente desinfectante. Además, un número creciente de productos destinados al consumidor final están impregnados de triclosán.
- 3. Substancias orgánicas que contienen metales. Uno ejemplo representativo de este grupo es el 10,10-oxibisfenoxiarsina (OBPA, figura 5). Su uso es común en el PVC plastificado, el cual se utiliza en forros de albercas de jardín, tapicería, aislamiento de cable, cortinas para la regadera, entre otros. Este biocida está disponible en forma líquida. Otro ejemplo es el cobre-bis-(8-hidroxiquinolina) (ver figura 6). Los biocidas basados en Zinc Pyrithione (Figura 7) son efectivos en la prevención de moho. Estos agentes metal-orgánicos han tenido mucho éxito como ingredientes en pinturas anti-incrustantes (antifouling).



Figura 7.

Zinc Pyrithione



Figura 4. Estructura del triclosan

Figura 5. OBPA 10,10-oxibisfenoxiarsina



Cu



Figura 8. Triclorometil tioftalimida

S-CCL

Figura 9. Poliestireno hidantoína

4. Compuestos de organosulfuro. Un ejemplo es el triclorometil tioftalimida (figura 8); su apariencia es de un polvo blanco y se usa como agente fungicida en el PVC. Tiene algunas debilidades como agente fungicida pues no mata algunas especies como la

Trichoderma sp. y la *Alternaria sp.*, lo cual significa que raramente se utiliza en forma aislada.

- 5. Compuestos heterocíclicos. Estos biocidas son utilizados en recubrimientos poliméricos y no en plásticos moldeados. Existen biocidas poliméricos insolubles en agua como el poliestireno hidantoína (ver figura 9). Algunas de estas substancias pueden ser inactivadas por agentes reductores o hasta por excesivas dosis de bacteria, sin embargo pueden ser reactivadas por hipoclorito de sodio.
- 6. *Iones de plata*. La actividad antimicrobial de la plata depende de su oxidación a iones plata. Una de las formas de introducir los iones de plata en los plásticos es mediante el uso de un material inerte que funcione como transportador de iones. Entre los transportadores de iones de plata usados comercialmente se encuentran el dióxido de titanio, las zeolitas y el Fosfato de Zirconio-Sodio-Hidrogeno. La tabla 1 muestra varios productos y proveedores de este tipo de agentes antimicrobiales [22]. Otra forma de introducir la plata en los plásticos es directamente en forma de *nanopartícula de plata*, las cuales debido a su alta área superficial por unidad de volumen pueden liberar una concentración de iones de plata (0.1 ppb) suficiente para matar una gran variedad de microorganismos.

Antimicrobial	Proveedor	Contenido de Plata	Transportador de Plata
Alphasan RC 200	Milliken Chemical	10 % peso	Fosfato de Zirconio-
			Sodio-Hidrogeno
JMAC composites PG	Clariant	15 % peso	TiO2
Irgaguard B 5000	Ciba	<20 % peso	Zeolitas
Irgaguard B 700	Ciba	<20 % peso	Zinc-Glass
AM 92289	Wells Plastics Ltd	<25 % peso	Zeolitas

Tabla 1. Detalle de varios antimicrobiales a base de iones de plata contenidos en transportadores

Las agencias de protección ambiental han sido las encargadas de regular de forma estricta los químicos biocidas que son introducidos al mercado. Estas regulaciones han impuesto restricciones y costos asociados con la aprobación de nuevos biocidas, lo cual ha reducido el número de substancias disponibles de forma comercial. Se debe tener cuidado además al momento de seleccionar el biocida a utilizar, pues una mala selección podría ocasionar problemas relacionados con la salud, la seguridad o la ecología [21].

APENDICE B: Método Kjeldhal

El Método Kjeldahl es un proceso de análisis químico para determinar el contenido de nitrógeno de una sustancia química. Este método se basa en la digestión de la muestra en acido sulfúrico concentrado a ebullición, con la adición de un catalizador. El nitrógeno contenido en la muestra se convierte en ion amonio el cual se transforma en amoniaco, destila y recoge sobre una solución acida. Finalmente, el amoniaco recogido se determina por valoración acido-base.

Paso 1: digestión de la muestra

Es el paso que toma más tiempo y su propósito es el de romper los enlaces químicos que mantienen unido al polímero y convertirlos en sustancias químicas simples como agua, dióxido de carbono y amonio. Estas reacciones pueden ser aceleradas considerablemente mediante la presencia de un catalizador y de una substancia neutra que eleve el punto de ebullición del sistema. El procedimiento a seguir para digerir la muestra de ABS es el siguiente:

- 1. Se pesan aproximadamente 0.2 gr de la muestra de ABS y se registra el peso exacto.
- 2. Se introduce la muestra dentro de un matraz Kjendahl de 100 ml, ver figura 1.
- Se introducen 1.3 gr de mezcla reactiva de Selenio y 5 ml de H₂SO₄ concentrado al matraz que contiene la muestra.
- Se pone el matraz en una unidad de calentamiento como la mostrada en la figura 2 y se lleva a una temperatura entre los 370°C y 400 °C.
- Se calienta la muestra hasta que se observe la presencia de vapores blancos. Después se continúa con el calentamiento hasta que la solución se aclare, que no se vea amarilla.
- 6. Se deja enfriar el matraz y cuidadosamente se agregan 10 ml de agua.

Paso 2: Destilación

El propósito de la destilación es el de separar el amoniaco que se encuentra en forma de ion de amonio y pasarlo a una solución receptora para su posterior titulación. El procedimiento para llevar a cabo esto es el siguiente:

- 1. Se hace circular agua en el equipo de destilación Micro-Kjeldhal, ver figura 3, esto con el propósito de eliminar impurezas.
- 2. Se enciende la unidad de calentamiento a una intensidad de 5 y se deja calentando.
- 3. En un vaso de precipitado de 50 mililitros se colocan 20 ml de H₃BO₃ al 4%. Esta solución se pone al final de la columna de condensación para que reciba al amoniaco.
- 4. En el Micro-Destilador se introduce la solución obtenida de la digestión del ABS.
- 5. Una vez que la solución está dentro del Micro-Destilador, se vacían 15 ml de NaOH al 67% en el contenedor de dosificación que se localiza encima de la unidad de calentamiento, cuidar que la válvula de dosificación se encuentre cerrada. Al abrir la válvula, el NaOH causara un aumento en el PH de la solución problema y causará que los iones amonio (NH4+) se conviertan en el gas amoniaco (NH3). Vaciar muy lentamente el NAOH porque la reacción resultante es muy exotérmica.
- 6. El amoniaco destilado se recupera en una solución de H₃BO₃ al 4%. El tubo que sale del condensador debe estar sumergido en la solución acida para que al salir el amoniaco burbujee en la solución y se transforme nuevamente a ion amonio. Tener cuidado que la solución receptora no vaya a ser succionada por el condensador.
- 7. Se retira el recipiente que contiene la solución receptora y se enjuaga el condensador con agua para asegurar que todo el amoniaco se ha disuelto.



Figura 1. Matraz Kjendahl de 100 ml.



Figura 2. Micro Digestor 6030000 de Labconco.



Figura 3. Micro Destilador – Rapidstill I de Labconco.

Paso 3: Titulación

El frasco donde se recibe el amoniaco contiene acido bórico en exceso. Este acido reacciona con el amoniaco y produce iones de amonio y borato, ecuación 1. El ion borato (H_2BO_3) producido es una base relativamente fuerte que se puede valorar con una disolución patrón de acido sulfúrico, ecuación 2. En el punto de equivalencia, la disolución contiene acido bórico e iones de amonio, por lo que se requiere un indicador con viraje acido.

$$H_3BO_3 + NH_3 \implies NH_4^+ + H_2BO_3^-$$
 Ecuación 1
 $H_2BO_3^- + H_3O^+ \implies H_3BO_3 + H_2O$ Ecuación 2

Se utiliza una solución estándar de acido sulfúrico 0.1 N y una solución indicadora mixta al 0.2% para titular la solución. La solución debe virar del color violeta al verde.

Paso 4: Cálculos

El porcentaje de nitrógeno se obtiene utilizando la siguiente fórmula:

$$\%N = \left[\frac{(V_1 - V_2) \times N \times 1.4007}{W}\right]$$

V₁: Volumen de H₂SO₄ utilizado en la titulación de la solución problema.

V₂: Volumen de H₂SO₄ utilizado en la titulación del blanco.

N: Normalidad del H₂SO₄.

 $(V_1-V_2)N$: mili-equivalentes de H_2SO_4 .

W: peso en gramos de la muestra.

El factor 1.4007 sale de la conversión de mili-equivalentes de H_2SO_4 a gramos de N y de la multiplicación por cien para pasar a porcentaje:



El contenido de nitrógeno calculado se multiplica por 53/14 para obtener el contenido de acrilonitrilo en la muestra. El factor anterior sale de las siguientes relaciones molares.

 x g Nitrógeno
 1 mol Nitrógeno
 1 mol Acrilonitrilo
 53 g Acrilonitrilo

 14 g Nitrógeno
 1 mol Nitrogeno
 1 mol Acrilonitrilo

Por lo tanto la concentración de acrilonitrilo en el ABS es igual a:

$$\% A crilonitrilo = \left[\frac{(V_1 - V_2) \times N \times 1.4007}{W}\right] (53/14)$$

APENDICE C: Factores que afectan el fenómeno de cavitación

A continuación se describen los parámetros que afectan al fenómeno de cavitación. La figura 1 muestra un esquema con las propiedades físicas que afectan la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas [33].



Figura 1. Propiedades físicas que afectan el proceso de cavitación.

Frecuencia

Se ha encontrado que entre más alta es la frecuencia del ultrasonido, menor es la producción e intensidad de las cavitaciones. A frecuencias muy altas, donde los ciclos de expansión y compresión son muy cortos, el tiempo de expansión es demasiado pequeño como para permitir la formación de una burbuja. Aun y si se forma una burbuja, el tiempo requerido para colapsarla es mayor al que se tiene disponible en la mitad del ciclo de compresión. Los efectos cavitacionales resultantes, serian por lo tanto menores a altas frecuencias.

Solvente

La formación de micro burbujas dentro de un líquido requiere de presiones negativas capaces de superar las fuerzas cohesivas de este. El ultrasonido genera estas presiones negativas durante la mitad de un ciclo, en la fase de expansión. Por lo tanto las cavitaciones serán más difíciles de producir en líquidos viscosos, o con altas tensiones superficiales, donde las fuerzas de cohesión son más fuertes. Para vencer estas fuerzas cohesivas se requerirá de ondas de mayor amplitud. Sin embargo, una vez producidas estas cavitaciones, los efectos producidos

del colapso de estas cavitaciones (presión y temperatura) serán mayores, puesto que la presión al inicio del colapso es mayor.

Otra propiedad del solvente que afecta la cavitación es la presión de vapor. Puesto que la presión de vapor y la temperatura se encuentran directamente relacionadas, este factor se analizará junto con el de la temperatura.

Temperatura

El incremento en la temperatura del líquido provoca la disminución de los efectos sonoquímicos del ultrasonido. La explicación a este fenómeno se encuentra directamente relacionada con la presión de vapor del líquido (P_v). Entre más alta sea la presión de vapor más baja será la amplitud acústica (P_A) necesaria para asegurar que la presión hidrostática aparente, P_H - P_A , sea excedida. Desafortunadamente con la disminución en P_A también se reducen los efectos ocasionados por el colapso cavitacional. Tanto la temperatura y presión máximas logrados al momento de la implosión disminuyen al incremento P_v . En otras palabras para obtener un máximo efecto sonoquímico cualquier experimento debería ser llevado a cabo a una temperatura tan baja como sea posible o con un solvente con presión de vapor baja.

Tipo de gas y contenido

Los gases monoatómicos (He, Ar, Ne) se utilizan preferentemente sobre los diatómicos (N₂, aire y O_2). Además, se busca también usar gases con conductividades térmicas bajas. Entre más grande sea la conductividad térmica del gas, mayor será el calor disipado efectivamente a los alrededores durante el colapso de las burbujas y por lo tanto menor la temperatura máxima alcanzada.

El incremento en el contenido de gas disuelto en un líquido provoca la disminución en el umbral de cavitación, así como la disminución en la intensidad de la onda de choque liberada al colapsar la burbuja. La disminución en el umbral de cavitación es debida a un aumento en el número de puntos débiles (núcleos de gas) presentes en el líquido, mientras que la intensidad del colapso cavitacional disminuye como resultado de un mayor efecto de acolchonamiento en la microburbuja. La solubilidad del gas en el solvente es un factor que también afecta las cavitaciones. Entre más alta sea la solubilidad del gas más alta será la

cantidad que penetre dentro de las cavidades de las burbujas y menor la intensidad de la onda de choque creada por el colapso de las burbujas.

Presión externa aplicada

Un incremento en la presión externa genera un incremento en el umbral de cavitación así como un incremento en la intensidad del colapso de las burbujas.

Intensidad

La intensidad del ultrasonido (I) y la amplitud de la presión acústica (P_A) se relacionan directamente a través de la ecuación 1. En general un incremento en la intensidad genera un incremento en los efectos sonoquímicos. Esto se debe a que al incrementar (I) también se incrementa (P_A) y esto provoca un aumento en el radio máximo de las burbujas (R_{max}) y por consiguiente un aumento en la temperatura y presión liberadas al momento del colapso. Sin embargo, la intensidad ultrasónica no puede ser incrementada indefinidamente puesto que existe un valor de P_A arriba del cual una burbuja habrá crecido tan grande que no podrá colapsar. Esto se debe a que el tiempo disponible para colapsarla sería insuficiente y por lo tanto las burbujas nunca llegarían a colapsar.

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c}$$
; donde *c* es la velocidad del sonido y ρ es la densidad del liquido.....Ecuación 1

APENDICE D: Equipos para la generación de ultrasonido en medios líquidos

En los laboratorios químicos actuales la generación de ultrasonido se lleva a cabo mediante tecnologías que emplean transductores electromagnéticos [33]. Comercialmente se encuentran a disposición en el mercado tres tipos de equipos de ultrasonido que emplean esta tecnología: el baño de limpieza ultrasónico, el cuerno de ultrasonido y el ultrasonido de cuerno y copa.

Baño de limpieza ultrasónico

Es quizás el equipo ultrasónico más barato y accesible que se encuentra disponible y es por esta razón que muchos químicos empiezan sus estudios usando baños ultrasónicos. La construcción de un baño es muy simple. Consta generalmente de un tanque de acero inoxidable con transductores sujetos con abrazaderas a su base (Figura 1). Por lo general la solución de interés se introduce a un matraz y parte de este se sumerge dentro del agua del baño. La energía del sonido debe ser lo suficientemente intensa como para penetrar las paredes del recipiente y causar cavitaciones en la solución. No todos los baños de limpieza tienen la potencia suficiente como para lograr esto y por eso es importante checar la capacidad del equipo antes de intentar usarlo en aplicaciones sonoquímicas. Una de las pruebas más sencillas para probar la capacidad del equipo consiste en sumergir una pieza de papel de aluminio dentro del agua del baño por alrededor de 30 segundos. El agua debe tener detergente y el ultrasonido estar encendido. Un baño que es apropiado para aplicaciones sonoquímicas perforara extensamente el papel de aluminio durante este tiempo.



Figura 1. Baño de limpieza ultrasónico

El diseño del recipiente que se sumergirá en el baño es importante. La energía del ultrasonido se irradia verticalmente desde el fondo del baño en forma de ondas de sonido y esta energía se transfiere a través de las paredes de vidrio del recipiente y llega hasta la solución de interés. La transferencia de energía es mucho más efectiva cuando el sonido incide directamente sobre la base de un recipiente de fondo plano, que si lo hace sobre la base de un recipiente de fondo esférico. En un recipiente de fondo esférico la radiación de ultrasonido incide a un determinado ángulo y parte de esta energía se refleja.

Cuando se tienen mezclas de sólidos y líquidos en las cuales el sólido no se dispersa ni agita mediante el efecto del ultrasonido, sino que simplemente se asienta sobre la base del recipiente, el mezclado mecánico de la solución es importante. Un buen mezclado expondrá totalmente a las partículas solidas al medio de reacción.

Cuerno de ultrasonido

Varias de las desventajas de los baños ultrasónicos se pueden evitar si se trabaja con cuernos o sondas de ultrasonido. Los cuernos de ultrasonido, también conocidos como transformadores de velocidad, son impulsados por pedio de un transductor electromagnético. El ultrasonido entra a la solución vía la punta del cuerno. La intensidad del ultrasonido se controla manipulando la entrada de potencia al transductor. Sin embargo, existe también otra técnica de control de intensidad basada en la modificación del diseño del cuerno. La mayoría de los cuernos de ultrasonido poseen una variedad de sondas metálicos desprendibles de diferentes diámetros de punta. Sin lugar a dudas los cuernos de ultrasonido son el método más eficiente de transmitir la energía ultrasónica a una reacción de laboratorio (Figura 2).

El diseño del cuerno es un aspecto muy importante en la ingeniería del ultrasonido. La amplitud vibracional de un cristal piezo eléctrico es tan pequeña que la intensidad del ultrasonido obtenida mediante el acoplamiento directo del transductor a un sistema químico no es lo suficientemente grande como para causar cavitación. El cuerno actúa como un amplificador de la vibración del transductor y su forma precisa determina la ganancia o amplificación mecánica de la vibración. Es por esta razón que algunas veces se le conoce como transformador de velocidad. El material usado para la fabricación del cuerno acústico debe tener una alta resistencia a la fatiga mecánica, una baja perdida acústica, una alta

resistencia a la erosión de las cavitaciones y ser químicamente inerte. El material más apropiado para desempeñar esta función es una aleación de titanio.



Figura 2. Cuerno de ultrasonido

Cuerno y copa

Consiste en un pequeño baño dentro del cual se coloca el recipiente que contiene la solución de interés, ver figura 3. Este sistema permite un estudio más cuantitativo y reproducible de los efectos del ultrasonido comparado a los equipos anteriores. Posee una frecuencia fija y una intensidad de ultrasonido ajustable, y a diferencia del cuerno ultrasónico no existe contaminación de fragmentos de metal causados por la erosión del cuerno. Tiene menor potencia y capacidad volumétrica en comparación al cuerno ultrasónico de inmersión directa.



Figura 3. Equipo de ultrasonido de cuerno y copa.

En la tabla 1 se resumen las ventajas y desventajas de los equipos disponibles en los laboratorios químicos para la aplicación de ultrasonido a sistemas de reacción.

Tabla 1. Comparación de los tipos de aparatos ultrasónicos que emplean transductores electromecánicos.

Baño	de	limpieza	nl	ltrasónico
Dano	uu	mmpicza	ս	u asomeo

Ventajas

- Es la fuente de irradiación ultrasónica de mayor disponibilidad en los laboratorios
- Una distribución equitativa de la energía a través de las paredes del recipiente
- No se requieren adaptaciones especiales en los recipientes de reacción.

Desventajas

- Menor potencia comparada con los sistemas de sonda (cuerno)
- Frecuencia fija
- Pobre control de temperatura
- La posición del recipiente de reacción dentro del baño afecta la intensidad del ultrasonido recibido

Cuerno de ultrasonido

Ventajas

- Altas potencias disponibles (no existen pérdidas debidas al traspaso de paredes)
- Las sondas pueden ser ajustadas para dar un desempeño optimo a diferentes potencias

Desventajas

- Frecuencia fija
- Difícil control de la temperatura
- Se pueden generar radicales libres en la punta de la sonda
- Puede erosionarse la punta del cuerno, provocando contaminación con partículas metálicas

Cuerno y copa

Ventajas

- Mejor control de la temperatura comparado con el baño de limpieza
- El control de potencia es como la del cuerno ultrasónico
- Existen pocas probabilidades de formación de radicales libres dentro del recipiente de reacción
- No existe contaminación de la reacción por la erosión de la punta metálica del cuerno

Desventajas

- Menor potencia comparada con la del cuerno
- Volumen limitado de la celda de reacción
- Frecuencia fija