



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y BIOTECNOLOGIA

DESARROLLO DE UN MATERIAL *ANTIFOULING* BASADO EN POLÍMERO CON
PARTÍCULAS DE COBRE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JORGE EDUARDO SÁNCHEZ MELLA

PROFESOR GUIA:

Dr. HUMBERTO PALZA CORDERO

PROFESOR CO-GUÍA:

Dr. RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Dr. TOMÁS VARGAS VALERO

Dr. GUSTAVO LAGOS CRUZ-COKE

SANTIAGO DE CHILE

2016

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR: AL
GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA Y AL TÍTULO
DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

POR: Jorge Eduardo Sánchez Mella

FECHA: 05-01-2016

PROFESOR GUÍA: Humberto Palza Cordero

DESARROLLO DE UN MATERIAL *ANTIFOULING* BASADO EN POLÍMERO CON PARTÍCULAS DE COBRE

La acuicultura en Chile es el cuarto rubro exportador más importante, lo que ha hecho necesario el desarrollo de tecnologías que hagan más eficientes sus procesos. En particular, la proliferación de organismos sobre las mallas de cultivo (biofouling) es uno de los problemas relevantes que la tecnología tiene el desafío de resolver. Se trata de una dificultad tanto ambiental como económica, por lo que las estrategias de mitigación se vuelven fundamentales.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un material polimérico, con partículas de cobre incorporadas, que tenga acción antifouling en las mallas de cultivo producto de la liberación de iones cúpricos.

Para llevar a cabo dicho objetivo, se procedió a adquirir y caracterizar tres partículas de cobre metálico con morfología y tamaño diferentes. Por otra parte, se sintetizaron tres partículas mediante la inmersión de algunos soportes inorgánicos (zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono) en una solución de acetato de cobre. Las partículas obtenidas con el mencionado método, resultaron tener sales de cobre sobre los soportes inorgánicos utilizados.

Para cuantificar el potencial anti-biofouling de las partículas adquiridas y sintetizadas, se midió el proceso de liberación de iones cúpricos en agua desionizada. El resultado de esta cuantificación es que las partículas adquiridas liberan iones cúpricos de forma más lenta y, por otra parte, que la cantidad de iones cúpricos liberados al final del ensayo, puede ser explicada mediante un modelo que supone una fase heterogénea en equilibrio, con especies iónicas presentes en la solución.

Con las partículas adquiridas y sintetizadas, posteriormente se elaboraron compósitos poliméricos de poliamida y polietileno con 10% en peso de partículas. A partir de lo anterior, se procedió a medir la tasa de liberación de los materiales elaborados en agua de mar, para evaluar si estos superan el umbral de liberación de iones cúpricos, para obtener acción antifouling. El resultado es que en el mejor de los casos, solo superan dicho valor crítico hasta el quinceavo día y la tasa de liberación de iones cúpricos, mejora con el aumento de la polaridad de la matriz polimérica, el aumento del porcentaje de cobre de los rellenos y su disminución de la densidad.

A partir de los resultados obtenidos de los ensayos de liberación desde los compósitos con partículas de cobre, y considerando que el polímero más utilizado en la industria acuícola es el polietileno, se evaluó la acción antifouling de algunos de ellos durante dos meses, midiendo las unidades formadoras de colonias por unidad de superficie al final del ensayo. Se encontró que las diferencias entre los blancos y las muestras, no son significativas, como es de esperarse tomando en consideración que estos compósitos solo superan el umbral de acción antifouling hasta el octavo día.

Finalmente, la prolongación del tiempo en que la tasa de liberación está sobre el umbral, ayudará a que los materiales poliméricos con partículas de cobre, tengan una acción antifouling significativa. Frente a esto, la incorporación de un relleno como la celulosa, que se caracteriza por mejorar la captación de agua por compósitos poliméricos, ayudaría a prolongar el tiempo en que la tasa de liberación se encuentra sobre el umbral de acción antifouling.

Dedicatorias

A mi familia, amigos y polola...

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero agradecer al profesor Humberto Palza por la oportunidad de realizar mi tesis en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Este trabajo no podría haber llegado a buen puerto sin el apoyo de mi Familia, especialmente a mi mamá, papá, hermana, abuelas y en el último tiempo a mi polola, que me han brindado la tranquilidad económica y emocional durante todo este tiempo.

No me puedo olvidar la ayuda y apoyo de “Juanito” en todo el tiempo que realicé el trabajo, que no sólo fue un compañero de trabajo, sino también un amigo. Además de todos mis compañeros y amigos de laboratorio “Cristianes”, “Moiseses”, Omar, Ariel, Pato, Made, Dario, René, Kathy, Mauro, Juanra, Chico, Rodrigo que en algún momento me dieron un consejo, una palabra de ánimo o me hicieron sacar una carcajada.

A mis compañeros de Generación que tantos lindos momentos me dieron, a Nataly, Dominique y Andrej que hicieron mis estadía en Francia muy Grata y a mi familia de Noruega que me permitieron conocer un hermoso país junto a su compañía.

Finalmente, no me puedo olvidar de mis amigos de la vida José Luis, Tiany, Daniela, Natalia, Fabián, Jociney, Antonio, Iván y Nicole que en más de alguna oportunidad me brindaron su compañía y apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

Índice

RESUMEN.....	1
AGRADECIMIENTOS	3
TABLA DE CONTENIDOS	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE GRÁFICOS	9
ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS.....	11
Capítulo 1. Introducción.....	13
1.1 Industria acuícola.....	13
1.1.1 Generalidades	13
1.1.2 La industria acuícola en Chile.....	14
1.1.3 Impactos ambientales de la acuicultura del salmón en Chile.....	15
1.1.4 El fouling como un problema para la acuicultura	16
1.1.5 Estrategias de Mitigación del fouling en la industria acuícola.....	17
1.2 Biofouling.....	18
1.2.1 Biofilm	18
1.2.2 Formación	20
1.2.3 Cuantificación y desarrollo del fouling.....	21
1.2.4 Efecto de variables Físico-Químicas sobre el crecimiento del fouling en la industria acuícola	24
1.3 Tecnologías Antifouling y Cobre	27
1.3.1 Tecnologías Antifouling.....	27
1.3.2 El cobre	30
1.3.3 Toxicidad del cobre	31
1.3.4 Corrosión del cobre.....	35
1.3.5 Nano y micro partículas de cobre	43
1.3.6 Partículas de cobre soportadas en sílice.....	45
1.3.7 Partículas de cobre soportadas en Zeolita.....	47
1.3.7 Partículas de cobre soportadas en nanotubos de Carbono.....	48
1.4 Polímeros y compósitos poliméricos	50
1.4.1 Generalidades	50

1.4.2 Nanocompósitos poliméricos	53
1.4.3 Nanocompósitos basados en partículas metálicas con propiedades antimicrobiales	54
1.5 Evaluación del estado del arte	62
Capítulo 2: Hipótesis y Objetivos	63
2.1 Hipótesis.....	63
2.2 Objetivos	63
Objetivos Generales.....	63
Objetivos específicos	63
Capítulo 3: Materiales y Métodos	64
3.1 Reactivos	64
3.2 Equipos	64
3.3 Técnicas de Caracterización	64
Difracción de Rayos X	64
Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X	64
Área superficial BET	65
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	65
Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	65
Microscopía de Epifluorescencia	65
3.4 Partículas implementadas	66
Nanotubos de carbono modificadas (NTM)	66
Sílica modificada (SIM) y zeolita modificada (ZEM)	67
3.5 Liberación de de iones cobre desde partículas en agua destilada.....	68
Liberación a bajas concentraciones de partículas	68
Liberación a altas concentraciones de partículas	68
3.6 Elaboración de compósitos y placas	69
3.7 Liberación de de iones cobre desde compósitos poliméricos en agua de mar	70
Fabricación de agua de mar artificial	70
Ensayos de liberación desde placas.....	70
3.8 Estudio de las Propiedades Antifouling:	71
Capítulo 4: Resultados y Discusiones	72
4.1 Caracterización de partículas y compósitos.....	72
Partículas modificadas	74
4.2 Liberación de iones cobre desde todas las partículas en agua destilada	83
Liberación a bajas concentraciones de partículas	83

Liberación a altas concentraciones de partículas	88
4.3 Compósitos HDPE y PA	96
4.3 Liberación de iones cobre desde compósitos en agua de mar sintética	99
Procedimiento de mezclado, blendas y dos tamaños de partículas	104
4.4 Estudio de las Propiedades Antifouling.....	113
4.4.1 Fotografías de las muestras después del tiempo de exposición	114
4.4.2 Microscopía de Epifluorescencia	117
4.4.3 Análisis de eficiencia antibiofouling	117
Capítulo 5: Conclusiones.....	119
Glosario y Nomenclatura	121
Bibliografía	122
Anexo 1: Informe de los ensayos de crecimiento de microfouling	128
Anexo 2: Determinación de la concentración total de cobre	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Fluorocromos comúnmente utilizados en microscopía de Epifluorescencia [158]...	65
Tabla 2: Características de las partículas de cobre y soportes utilizados.	66
Tabla 3: Lista de los compósitos poliméricos binarios: Polímero presente (HDPE o PA) y partículas utilizadas con un 10% en peso. Las muestras con * fueron sometidas a un proceso de doble mezclado para mejorar la dispersión. Los polímeros	70
Tabla 4: Lista de los compósitos con más de dos fases nominales. Las muestras con * fueron sometidas a un proceso de doble mezclado para mejorar la dispersión.	70
Tabla 5: Cantidad de sales que se deben añadir a 1 litro de agua destilada para formar agua de mar típica con salinidad de un 35%.	70
Tabla 6: Promedio de pH durante el tiempo de inmersión para las partículas, Cu1, Cu2 y Cu3 en los ensayos de liberación con alta concentración de partículas.	92
Tabla 7: Promedio de pH durante el tiempo de inmersión para las partículas, Cu1, Cu2, Cu3, SIM, ZEM y NTM en los ensayos de liberación con alta concentración de partículas.	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Tendencias globales en la producción alimentos marinos [1].....	13
Figura 2: Cambio en la producción mundial por acuicultura de peces, mariscos y algas [4].	14
Figura 3: Producción global y Chilena de Salmones [7].	14
Figura 4: Resumen del impacto ambiental en el fondo marino y en el mar abierto de la acuicultura del salmón.....	15
Figura 5: Rango de composición de un biofilm típico [20].	18
Figura 6: Fotografía de epifluorescencia de un biofilm polimicrobial [18].	19
Figura 7: Esquema secuencial de la formación del fouling.	20
Figura 8: Variación del porcentaje de oclusión de red en función del tiempo (días) y la profundidad [14].	21
Figura 9: Medición de la variación de la biomasa y la abundancia de especies transcurridos 10 meses de inmersión a distintas profundidades [14].	22
Figura 10: Desarrollo macrofouling en un estuario tropical sobre distintas zonas de una mallade cultivo durante 8 ("a" temporada seca) o 12 semanas ("b" para la temporada húmeda).El desarrollo de los organismos se muestra como porcentaje de organismo que cubre la red [15].	23
Figura 11: Variación con la latitud de la temperatura superficial, salinidad y densidad promedio para todos los océanos [34].	24
Figura 12: Iones principales presentes en mar abierto [38].	25
Figura 13: Tipos principales de pinturas antifouling usadas durante el siglo XX junto con el mecanismo de corrosión propuesto para cada una [43].	28
Figura 14: Lista de productos antifouling tóxicos registrados en la oficina de Salud y Seguridad de Inglaterra para uso en acuicultura [3].	30
Figura 15: Porcentaje de cobre disuelto atribuible a distintos ligandos inorgánicos en agua de mar [49].	32
Figura 16: Variación de de la supervivencia y cantidad de cobre en alevines de trucha cuando se le añaden ligandos orgánicos con distinta constante de estabilidad [53].	33

Figura 17: A) Efecto de la materia orgánica disuelta (DOC) sobre la proporción de cobre lábil/cobre total; B) Efecto de DOC sobre el efecto sobre la supervivencia de embriones de ostras del pacífico expresada como cobre total TCu o cobre lábil LCu [12].	33
Figura 18: Toxicidad del cobre para distintos organismos [12].	34
Figura 19: Aumento del espesor de óxido cuproso con el tiempo de inmersión en dos condiciones hidrodinámicas diferentes [63].	36
Figura 20: Circuito equivalente usado para representar las impedancias AC del cobre en agua potable simulada [63,64].	37
Figura 21: Diagrama esquemático del proceso anódicos/catódicos y la variación de la concentración de cobre en el film de óxido [65].	38
Figura 22: Reacciones de equilibrio involucradas en el modelo de liberación de cobre desarrollado en [62].	39
Figura 23: Modelo termodinámico de la liberación de cobre en función del pH y la alcalinidad. CuO y Cu(OH)2 Model representan los modelos basados en esos compuestos como fases controlantes, MCL Plane representa el valor máximo de cobre permitido por la Agencia Medioambiental de Estados Unidos en 1991 y los círculos representan datos experimentales[62].	40
Figura 24: Mecanismo mediante el cual la materia orgánica influencia la corrosión del cobre.	42
Figura 25: Distribución de especies de cobre en agua de mar típica a 25°C en función del pH [77].	43
Figura 26: Ilustración de la composición interior y superficial de una partícula de cobre [88].	44
Figura 27: Cambio del cociente de transformación (transformation rate) de 12 mg de nano o micro partículas de cobre en función del tiempo de inmersión en agua destilada. "Transformation rate" es la cantidad de partículas añadidas que se encuentra en forma de cobre disuelto: cobre disuelto/cobre añadido · 100 (%) [89].	44
Figura 28: Esquema de la formación de nanopartículas de cobre sobre partículas de sílice cristalina. El estado de oxidación de estas partículas de cobre no fue establecido con claridad [102].	47
Figura 29: Esquema de un nanotubo de carbono de pared simple a), lámina de grafito b), tapa extrema semiesférica y nanotubo de carbono multipared d). Los círculos sólidos en cada figura representan los átomos de carbón [119].	49
Figura 30: Producción de polímero y evolución de la población desde 1940 [127].	50
Figura 31: Consumo de plástico por área en Europa Occidental en el año 2002 [127].	50
Figura 32: Aplicaciones y participación en el mercado de Europa occidental de los termoplásticos más importantes en el año 2002 [127].	51
Figura 33: Aplicaciones y participación en el mercado de Europa occidental de los termoestables más importantes [127].	51
Figura 34: Microestructura del polietileno con distinto grado de ramificación junto con su rango de densidades asociados [127].	52
Figura 35: Microestructura del polipropileno [127].	53
Figura 36: Estructura química de las poliamidas más comunes.	53
Figura 37: a) Liberación de iones plata como función del tiempo de inmersión para compósitos de poliamida/Ag con distinta carga en peso; b) velocidad de hidratación en función del tiempo de para un compósitos poliamida/Ag [142].	55

Figura 38: Liberación de Ag + como función del tiempo de inmersión para varios compósitos con un 8% en peso de partículas de plata. Quenched se refiere a un tratamiento de enfriamiento lento que disminuye la cristalinidad.	56
Figura 39: Liberación de iones plata desde compósitos de poliamida 6/Ag en función del tiempo de inmersión en agua destilada [139].	57
Figura 40: a) Liberación de iones Ag + y acción antimicrobial de los nanocompósitos polietileno/Ag contra <i>Listeria monocytogenes</i> ; b) Liberación de iones Cu²⁺ + y acción antimicrobial de los nanocompósitos polietileno/Ag contra <i>Listeria monocytogenes</i> [140].	57
Figura 41: Captación de agua desde polietileno de baja densidad LDPE, a) microcompósitos LDPE/Cu(5µm) y nanocompósitos LDPE/Cu(50 nm) y c) coeficientes de difusión de agua de cada una de las muestras ensayadas [146].	58
Figura 42: a) Tasa de liberación de iones cúprico desde nanocompósitos LDPE/Cu con distintas cargas en peso de cobre en función del tiempo de inmersión; b) Cantidad de cobre liberada después de 190 de inmersión para nanocompósitos LDPE/Cu en función de la carga de partículas; c) Tasa de liberación en función del tiempo para nanocompósitos de LDPE/Cu con 5% en peso en una solución intrauterina simulada A, con albúmina B y con urea C; d) Tasa de liberación en función del tiempo para nanocompósitos de LDPE/Cu con 5% en peso en una solución intrauterina simulada con pH 6,3 y 8,2 [147,148].	59
Figura 43: Esquema de la síntesis de partículas NTM y NTF.	67
Figura 44: Esquema de la síntesis de la partícula AcCuH.	67
Figura 45: Esquema de la formación de cristales sobre la superficie de SI altamente porosa en función de la cantidad de cobre añadido. De izquierda a derecha se aumenta la cantidad de cobre sobre las partículas de SI [103].	74
Figura 46: Curva de sedimentación de partículas de óxido de titanio de tamaño entre 15 y 350 nm en función de la concentración inicial de partículas [170].	86
Figura 47: Efecto de la sonicación sobre el porcentaje de liberación desde nanopartículas de 100 nm en DMEM más serum en función de la cantidad de partículas añadidas [160].	88

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Patrón de difracción de rayos X de las partículas de cobre metálico Cu, Cu ₂ y Cu ₃	72
Gráfico 2: Patrón de difracción de las partículas SI y SIM. 1 representa los máximos característicos de Cu(OH)₂ , 2 el máximo característico de una SI amorfa y 3 hidroxiacetato de cobre.	75
Gráfico 3: Patrón de difracción de rayos X de las partículas ZE y ZEM.	78
Gráfico 4: Patrón de difracción de rayos x de las partículas relevantes en la síntesis de NTM: AcCu: Acetato de cobre; NT: Nanotubos de carbono multipared; AcCuH: Acetato de cobre sometido al proceso de sonicación a 80 C y filtrado; NTF: nanotubos de carbono sometidos al proceso de sonicación a 80 C y Filtrado; y NTM: partículas de NTF sometidas a calcinación a 300 C.	81
Gráfico 5: Liberación preliminar de iones cobre desde partículas Cu1 en las condiciones de liberación de bajas concentraciones de partículas, en tiempos 1, 2, 3, 20, 26, 49 horas de tiempo de inmersión.	84
Gráfico 6: Liberación de iones cobre a bajas concentraciones de partículas para las partículas A) Cu1 y B) Cu2. La notación Cu1/C o Cu3/C significa que se tomaron 50 ml de la	

suspensión bajo estudio para someterlos a centrifugación (1700 RPM y 15 minutos) y sobre el sobrenadante de este líquido se midió la concentración. Una vez que se hicieron las determinaciones, el líquido fue devuelto a la suspensión original, previa sonicación.	86
Gráfico 7: Cuprosolvencia del cobre en agua desionizada para tres fases controlantes distintas utilizando el modelo termodinámico de la Ecuación 9. La fase controlante tenorita tiene una $\log K = 7,6$, Cu(OH)_2 "fresco" tiene una $\log K = 8,89$ y Cu(OH)_2 "envejecido" tiene una $\log K = 8,4$	90
Gráfico 8: Liberación de iones cobre desde Cu1, Cu2 y Cu3 para altas concentraciones de partículas de cobre en agua desionizada, utilizando centrifugación de los sobrenadantes. .	91
Gráfico 9: Liberación para altas concentraciones de partículas A) para las partículas NTM, SIM y ZEM, B) para las partículas NTM y ZEM.	93
Gráfico 10: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos elaborados con HDPE y las partículas Cu1, Cu2, Cu3, NTM, SIM y ZEM. La línea roja representa la tasa mínima de liberación para tener acción antifouling [59].....	100
Gráfico 11: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos elaborados con PA y las partículas Cu1, Cu2, Cu3, NTM, SIM y ZEM. La línea roja representa la tasa mínima de liberación para tener acción antifouling [59].....	100
Gráfico 12: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu1 y PA+Cu1 con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.	105
Gráfico 13: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu2 y PA+Cu2 con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.	106
Gráfico 14: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu3 y PA+Cu3 con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.	107
Gráfico 15: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+NTM y PA+NTM con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.	107
Gráfico 16: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+SIM y PA+SIM con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.	108
Gráfico 17: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+ZEM y PA+ZEM con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.	109
Gráfico 18: Tasa de liberación de iones cúpricos en agua de mar artificial desde los compósitos de HDPE+PP+Cu2, HDPE+PP+Cu3, HDPE+Cu2+Cu3 y HDPE+PP+Cu2+Cu3 para los distintos procesos de mezcla: 1M mezclado simple y 2M dilución de un masterbatch.	110
Gráfico 19: Tasa de liberación de iones cúpricos en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu2, HDPE+Cu3, HDPE+PP+Cu2, HDPE+PP+Cu3, HDPE+Cu2+Cu3 y HDPE+PP+Cu2+Cu3. La línea roja representa la tasa mínima de liberación para tener acción antifouling [59].....	111
Gráfico 20: Resultados del conteo de las unidades formadoras de colonias desde cada de las muestras ensayadas en duplicado: HDPE, HDPE+ZEM, HDPE+NTM, HDPE+CO3, HDPE+PP+CO3 y HDPE+PP+CO2+CO3. Se muestran la desviación estándar de los datos como barras de error.	117

Gráfico 21: Datos experimentales (negro) de la concentración de iones cúpricos en función de la absorbancia del complejo de neocuproína y curva de mínimos cuadrados (rojo)..... 130

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1: Estanques de 220 l con recirculación utilizados para el crecimiento del fouling. Uno de estos estanques fue utilizado para ensayar todas las muestras. Los estanques mantienen la temperatura del agua entre 10 y 12 C, las muestras se mantienen en la oscuridad.	71
Fotografía 2: Fotografía A) SEM y B) HR-TEM de las partículas Cu1.	73
Fotografía 3: Fotografías SEM de las partículas A) Cu2, B) y C) Cu3.	73
Fotografía 4: Imagen A) SEM y B) HR-TEM de la partícula SIM.	75
Fotografía 5: Fotografía HR-TEM de las partículas SIM A) bajo y B) tiempo de exposición alto al haz de electrones.	76
Fotografía 6: Imágenes HR-TEM de las partículas SIM.	77
Fotografía 7: Fotografía SEM de las partículas A) ZE y B) ZEM con su respectivo análisis EDX.	79
Fotografía 8: Fotografía HR-TEM de las partículas ZEM. Las partículas presentaron dos morfología diferentes: A) y B) partículas irregulares de aproximadamente 200 nm con nanopartículas soportadas y C) partículas romboidales sin nanopartículas visibles.	79
Fotografía 9: Imágenes A) SEM; B) y C) HR-TEM de las partículas NT.	80
Fotografía 10: Imágenes A) y B) SEM; C) HR-TEM de las partículas NTF.	82
Fotografía 11: Imágenes A) SEM; B) y C) HR-TEM de las partículas NTM.	83
Fotografía 12: Fotografía de las partículas de cobre Cu1, Cu2 y Cu3 utilizando una cámara convencional.	91
Fotografía 13: Fotografía comparativa del color de la suspensión de las partículas Cu3 al comienzo del ensayo y después de 168 horas.	92
Fotografía 14: Fotografía comparativa del color de la suspensión de las partículas ZEM al comienzo del ensayo y después de 48 horas.	94
Fotografía 15: A y B Fotografía SEM de la zona de fractura de los compósitos de HDPE+Cu3 con el proceso de mezclado simple y doble respectivamente: C y D mapeo de la distribución de cobre en las fotografías A y B respectivamente. La distribución de cobre se hizo utilizando el EDX disponible en el equipo SEM.	97
Fotografía 16: A y B Fotografía SEM de la zona de fractura de los compósitos de PA+Cu3 con el proceso de mezclado simple y doble respectivamente: C y D mapeo de la distribución de cobre en las fotografías A y B respectivamente. La distribución de cobre se hizo utilizando el EDX disponible en el equipo SEM.	98
Fotografía 17: Fotografía SEM de los compósitos A) HDPE+Cu3 y B) PA+Cu3 elaborados con la metodología de mezclado simple.	98
Fotografía 18: Muestra utilizada como control en ensayo antifouling, HDPE, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Las flechas rojas indican la presencia de incrustaciones verdosas.	114
Fotografía 19: Muestra de mezcla HDPE+ZEM, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Las flechas rojas indican la presencia de incrustaciones marrones. Sobre la superficie también se observa una opalescencia blanca.	114

Fotografía 20: Muestra de mezcla HDPE+NTM, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.	115
Fotografía 21: Muestra de HDPE+Cu ₃ , después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.....	115
Fotografía 22: Muestra de la mezcla HDPE+PP+Cu ₃ , después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.	116
Fotografía 23: Muestra de la mezcla HDPE+Cu ₂ +Cu ₃ , después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.	116

Capítulo 1. Introducción

1.1 Industria acuícola

1.1.1 Generalidades

La acuicultura es el cultivo de organismos acuáticos, que incluyen camarones, peces y algas, por intervenciones que aumenten su producción (por ejemplo, alimentación, medicación, control de crías, contención). Desde 1970, ha sido la tecnología industrial de producción de alimentos con la tasa de crecimiento anual más grande con un valor de 8,8%, comparada con el 2,8% y 1,2% de la proteína animal por agricultura y pesca respectivamente. Esta tasa de crecimiento ha provocado un aumento de su producción desde 3,6 millones de toneladas 1970 hasta 52,9 millones de toneladas en 2005 (Figura 1). Los países Asiáticos son responsables de la mayoría de este aumento (94% de la producción mundial) siendo China el mayor productor mundial con el 71% [1].

El mercado de alimentos marinos ha aumentado su producción sostenidamente, debido principalmente a la acuicultura, pues la producción proveniente de la pesca ha permanecido constante (Figura 1). Así, la acuicultura ha aumentado su participación en el mercado de alimentos marinos desde un 5% en 1970 a 40% en 2005. De acuerdo a predicciones de la Organización de Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, se espera que la producción global de peces (acuicultura y pesca) aumente a 172 millones de toneladas en 2015 donde el aporte de la acuicultura alcanzaría un 73% [1–3].

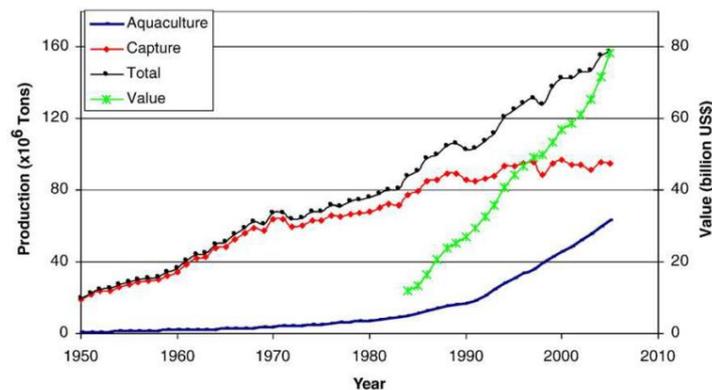


Figura 1: Tendencias globales en la producción alimentos marinos [1].

El cultivo comercial de salmón fue pionero en 1970's, aumentado su producción desde unas pocas miles de toneladas en 1980 a cerca de 1,6 millones de toneladas en 2004. Este incremento ha sido provocado por un aumento en la competitividad de la industria, por ejemplo el costo de producción por kilo de salmón en 2004 es cerca de un cuarto del costo de mediado de 1980's y la producción por granja de cultivo en Noruega aumento de 47 toneladas en 1982 a 652 en 2004. Así, la acuicultura del salmón es uno de los ejemplos más exitosos, donde los mayores países productores son Noruega (38%) y Chile (34%) [2].

1.1.2 La industria acuícola en Chile

Chile ha expandido su actividad acuícola, alcanzando notoriedad internacional en el mercado durante los años 1990's. Su producción acuícola de moluscos, algas y salmónes alcanzó 904 mil toneladas en 2007 (Figura 2), donde un 73% es atribuible a la industria del salmón convirtiéndolo en su segundo exportadora nivel mundial.

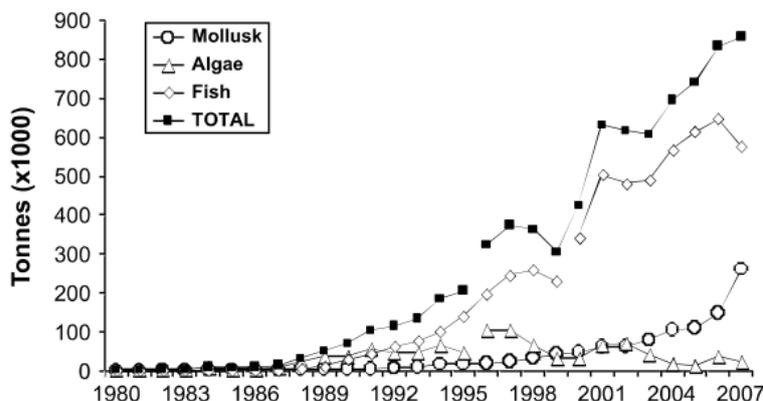


Figura 2: Cambio en la producción mundial por acuicultura de peces, mariscos y algas [4].

En el Archipiélago de Chiloé en la X región produce un 100% del Salmón Atlántico en Chile, lo que la convierte en la región con mayor producción acuícola [5]. La industria empleó a 23.000 personas 1990's, lo que representó un aumento de la fuerza laboral de la región de un 7,1% [4–6].

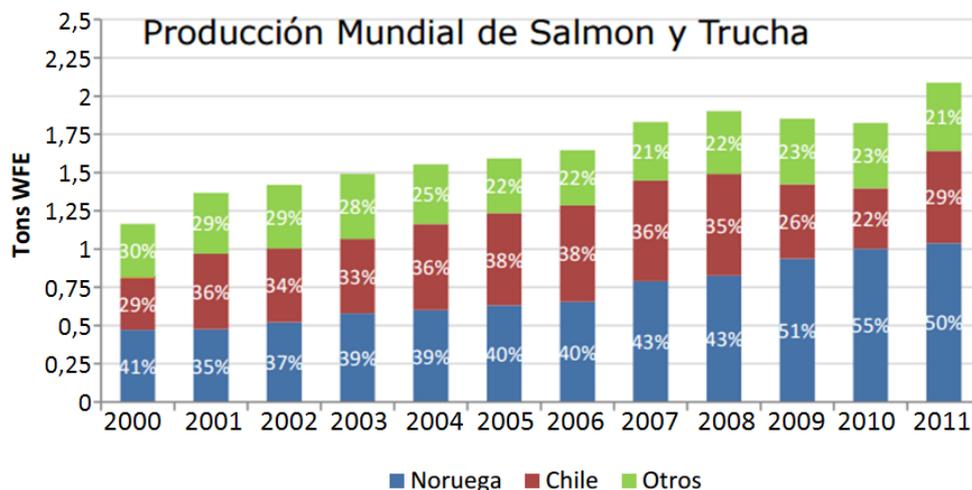


Figura 3: Producción global y Chilena de Salmónes [7].

Las exportaciones de salmón en Chile han experimentado un estable y significativo crecimiento (Figura 3), aumentado desde 23.800 toneladas en 1991 a 614.000 toneladas en 2005. Si estas exportaciones son transformadas a dólares, en 1991 representaron un 1,8% de las exportaciones totales de Chile, aumentando a un

5,4% el año 2000, convirtiéndola en el cuarto mayor contribuyente a su economía [4,5,7].

A pesar de la importancia económica que tiene la acuicultura para Chile, las faenas productivas tienen varios problemas ambientales que se describen a continuación.

1.1.3 Impactos ambientales de la acuicultura del salmón en Chile

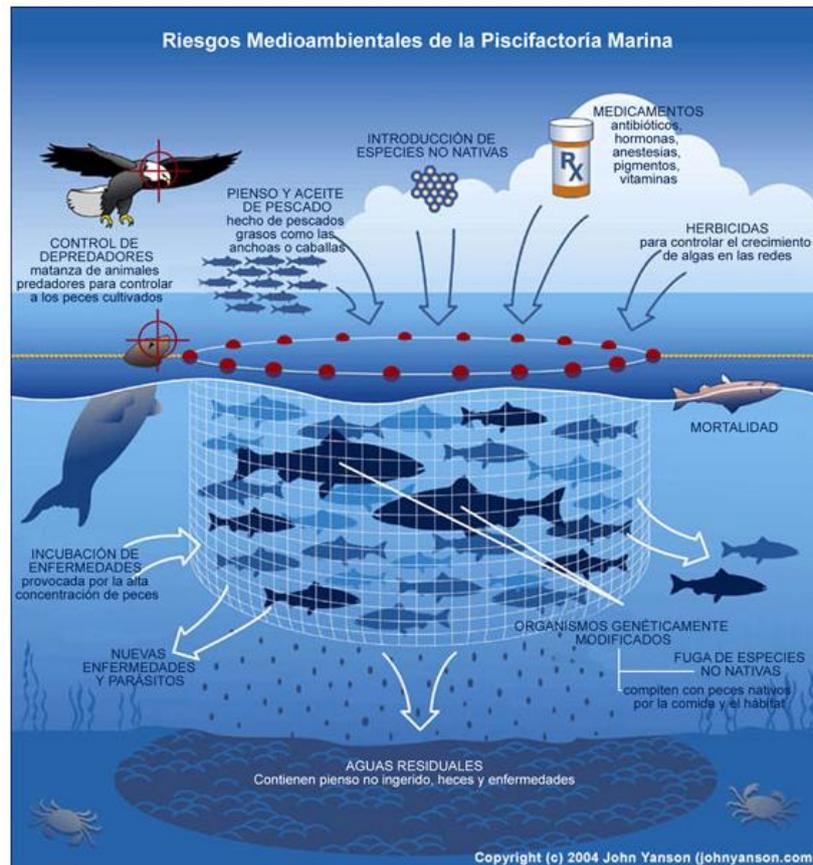


Figura 4: Resumen del impacto ambiental en el fondo marino y en el mar abierto de la acuicultura del salmón.

La Figura 4 resume las investigaciones del impacto ambiental de la acuicultura del salmón en las aguas continentales en el sur de Chile [1,4,6–10]:

- Los desechos orgánicos de las granjas de salmónes cambian las propiedades físico-químicas y la diversidad de la flora en los sedimentos del fondo marino.
- Los desechos inorgánicos disueltos aumentan el crecimiento y floración de algas que producen un efecto cascada en el tejido trófico que es escasamente comprendido.
- La acuicultura del salmón entrega drogas contaminantes con potenciales efectos ambientales a largo plazo. La gran cantidad de antibióticos y productos químicos usados en Chile y en otros países ha sido fuertemente criticada por consumidores y grupos medioambientales.

- d) La precipitación de sedimentos de cobre, presumiblemente de pinturas antifouling y desechos de comida, ha sido asociada a la pérdida de biodiversidad del fondo marino en los sitios de cultivos.
- e) Las granjas de cultivo de salmones pueden interrumpir la cadena de alimentación atrayendo aves y mamíferos carnívoros. Además pueden introducir enfermedades y parásitos a la población de salmónidos salvajes. Por otro lado, el escape de salmones desde las jaulas de cultivo (1-5%) podría producir una disminución de las especies nativas.

En la siguiente sección se describirá en detalle los problemas que produce la proliferación de organismos sobre las redes de cultivos o fouling, para poner en contexto el trabajo realizado.

1.1.4 El fouling como un problema para la acuicultura

El biofouling es la acumulación indeseada de microorganismos, plantas y animales en superficies artificiales inmersas en agua con consecuencias económicas. Bajo esta definición una amplia gama de estructuras y materiales pueden ser afectados incluyendo instalaciones de gas y petróleo, sistemas de enfriamiento de plantas de energía, muelles, cascos de botes, pinturas antifouling, metales, madera, plásticos y cuerdas [3,11–13].

La producción acuícola de salmones en Chile se realiza en jaulas de cultivo en las que el fouling puede desarrollarse, provocando los siguientes problemas [3,14–16]:

- a) Aumento del peso de la red de cultivo. Esto provoca un aumento de su estrés estructural y una disminución de su flotabilidad.
- b) Aumento de las fuerzas hidrodinámicas. En una red ensuciada aumentan el esfuerzo en las amarras hasta en 12,5 veces.
- c) Disminución del tamaño de apertura de la red. Esto provoca una interrupción del flujo de agua, disminuyendo el intercambio de nutrientes (por ejemplo oxígeno) y la remoción de desechos, afectando no solo la salud de la jaula sino también el medioambiente circundante (eutrofización).
- d) Preocupaciones de seguridad y salud ocupacional. Por ejemplo puede aumentar el peso y carácter resbaladizo del equipamiento.
- e) Costos indirectos de remediación. Por ejemplo: Limpieza, cambios de redes y reparaciones aumentan gastos operacionales y estrés de la especie bajo cultivo; y efectos medioambientales por desprendimiento de sustancias antifouling al medioambiente.

El costo en anti-incrustantes en una sola jaula de cultivo de salomes puede llegar miles de libras esterlinas. Sin embargo, no hay datos disponibles de las consecuencias económicas en las jaulas de cultivo de peces. Para el fouling como un todo (influenciado mayoritariamente a la industria naviera), se ha declarado que se ha gastado durante el año 1993 \$260 millones en recubrimientos antifouling, mientras que la cantidad de pintura antifouling producida anualmente se calcula en

37.500 toneladas o 25 millones de litros. Por lo tanto, el fouling es un costoso problema para la industria acuícola [3,14,16].

1.1.5 Estrategias de Mitigación del fouling en la industria acuícola

El fouling en la acuicultura es mitigado utilizando una combinación de procedimientos como: limpieza y cambio regular de redes, adopción de estrategias antifouling y diseño de jaulas rotativas. La alternativa más utilizada tanto en redes como en barcos implica el uso de pinturas antifouling junto a rutinas regulares de limpieza [3,4,17].

Las pinturas antifouling son recubrimientos especializados capaces de crear una capa límite tóxica de biocidas lixiviados en la superficie de la pintura. Estos biocidas inhiben el crecimiento del fouling, disminuyendo los costos económicos de limpieza. En la industria acuícola consisten de una emulsión polimérica con compuestos activos de cobre (óxido de cobre) con hasta un 40% en peso, que son capaces de proveer la flexibilidad necesaria para poder ser aplicadas sobre las jaulas de cultivo. Su forma de aplicación, es sumergiendo las redes o jaulas de cultivo (típicamente de nylon o polietileno) en la emulsión por algunos minutos, sacándolas y dejándolas secar al aire libre. De esta forma se provee protección efectiva por 6 meses. Este tratamiento es responsable de aproximadamente un 25% del costo de las redes o jaulas de cultivo [3,17].

El uso de jaulas rígidas de aleaciones de cobre-níquel y acero inoxidable han sido empleadas para la producción de salmones y mariscos. Estas alternativas mitigan el crecimiento del fouling o ayudan a que los procesos de limpieza sean más simples, evitando adicionalmente algunos problemas de fuga o depredación de las especies cultivadas. A pesar de ser excelentes tecnologías, tienen un costo elevado [3,4,17].

1.2 Biofouling

1.2.1 Biofilm

Un biofilm es una comunidad de microorganismos irreversiblemente unidos a una superficie, que produce sustancias poliméricas extracelulares (EPS por sus siglas en inglés) y que exhiben una expresión alterada de sus genes o fenotipos con respecto a sus formas libre o planctónicas, especialmente respecto a la transcripción de genes y a la interacción de cada individuo [18,19].

La composición típica de un biofilm consta principalmente de agua con un 97% (Figura 5) y células microbiales. El agua se organiza en finas estructuras dentro del biofilm integrando sus procesos de difusión. Aparte del agua y las células microbiales, el biofilm es una matriz compleja de polímeros secretados, nutrientes absorbidos y metabólicos, productos de la lisis celular e incluso material particulado. Así, la mayoría de las macromoléculas (proteínas, polisacáridos, DNA y RNA) puede estar presente junto a peptidoglicanos, lípidos, fosfolípidos y otros componentes celulares [20].

Component	% of matrix
Water	up to 97%
Microbial cells	2–5% (Many species)
Polysaccharides (homo- and heteropolysaccharides)	1–2% (Neutral and polyanionic)
Proteins (extracellular and resulting from lysis)	<1–2% (Many, including enzymes)
DNA and RNA	<1–2% (From lysed cells)
Ions	? (Bound and free)

Figura 5: Rango de composición de un biofilm típico [20].

Es generalmente aceptado que el proceso de formación de un biofilm ocurre en una serie secuencial de 5 pasos que se describen a continuación [19,21]:

Superficie acondicionada: Una superficie material puesta en un medio acuoso inevitablemente comienza a ser cubierta por polímeros presentes en el medio, resultando en su modificación química que afecta la velocidad y el grado de unión de microorganismos. Esta etapa es gobernada por procesos físicos, como fuerzas electrostáticas, de Van de Waals y movimiento Browniano [18,19].

Unión reversible: El transporte inicial y la unión reversible de células de microorganismos a la superficie pueden ocurrir por sedimentación, movimiento Browniano, corrientes de convección dentro del seno líquido, movimiento activo de células móviles e interacciones físicas entre las células y su sustrato. El estado de unión reversible puede resultar en una distribución de equilibrio entre las células adherentes y suspendidas. Esta unión se considera que es el eslabón más débil en la cadena de eventos que conectan células con la superficie acondicionada [19].

Unión irreversible: Bacterias unidas reversiblemente a la superficie producen EPS debido a la estimulación de proteínas de membranas sensoras de unión, que permiten el desarrollo de puentes célula-célula y la cementación sobre la superficie [19].

La EPS, es una matriz química compleja e hidratada compuesta principalmente de polisacáridos y contabiliza entre un 50 a un 80% del carbón orgánico de un biofilm. Sirve de almacenamiento de nutrientes y anclaje de microbios y materiales no celulares. A pesar de que la EPS no es necesaria para la unión inicial de las células microbiales, su producción es esencial para el desarrollo de su arquitectura. Además, es la estructura donde microcolonias de células están embebidas, formando canales y huecos intersticiales que separan los agregados celulares (Figura 6). Es un componente dinámico y su producción es afectada por la cantidad de nutrientes en el medio de cultivo (disponibilidad carbón y limitaciones de nitrógeno, potasio o fosfato). Se considera que es una estrategia de supervivencia pues previene la desecación y ayuda a aumentar la resistencia a agentes antimicrobiales produciendo una barrera difusional a su paso o uniéndose químicamente a ellos [18,19,21–23].

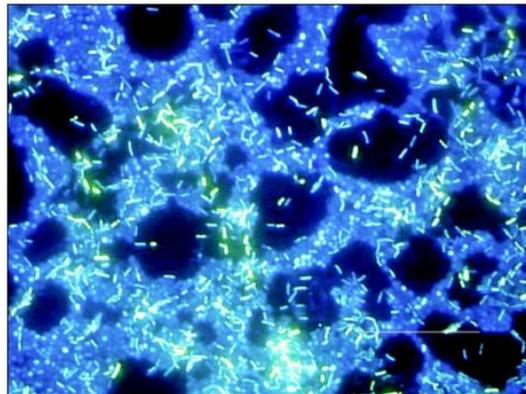


Figura 6: Fotografía de epifluorescencia de un biofilm polimicrobial [18].

Colonización: Es la etapa final en el establecimiento de un biofilm. Las células unidas crecen, se dividen y producen EPS, formando microcolonias que son consideradas la unidad básica de organización de un biofilm. La colonización primaria de la superficie influencia la unión de otras células (colonización secundaria) [19].

Desprendimiento: Es un proceso dinámico influenciado por las fuerzas viscosas y regulado por la población de células unidas a través de los siguientes mecanismos: transformación de células de la periferia del biofilm en sus formas planctónicas; diferenciación de células para poder desarrollar motilidad; formación de una huellas o caminos de exudado para colonización de otras superficies; cambio en la composición de la superficie del biofilm para facilitar la liberación de células y señalización celular que permita el éxodo de células [19,21].

1.2.2 Formación

Clásicamente la formación del biofouling contempla tres etapas secuenciales esquematizadas en la Figura 7:

1. **Biofilm o microfouling;**
2. **Film de Transición:** La existencia de exudantes como polisacáridos, proteínas, lípidos y ácidos nucleídos junto con la irregularidad en las colonias microbianas ayudan a atrapar más partículas y organismos. Esto aumenta la complejidad del *Biofilm* por incorporación de organismos multicelulares productores, herbívoros y descomponedores;
3. **Macrofouling:** Involucra el asentamiento y crecimiento de invertebrados y macroalgas. Se caracteriza por una metamorfosis y crecimiento rápidos, bajo grado de preferencia de sustrato y gran adaptabilidad a diferentes ambientes[3,11–13,24–26].

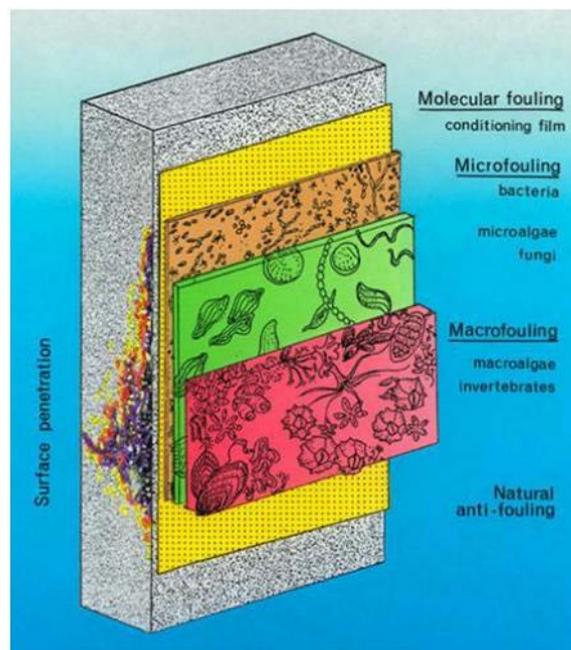


Figura 7: Esquema secuencial de la formación del fouling.

Es importante mencionar que el esquema anterior es simplificado y las interacciones complejas entre organismos (se han identificado al menos 119 especies en aplicaciones de acuicultura), medioambiente y superficie pueden modificar su secuencialidad. Por ejemplo, algunos organismos se pueden adherir a las superficies en ausencia de un film acondicionado [3]. A pesar de lo anterior, la suposición de una sucesión estricta de pasos en la formación del fouling inspira la investigación de métodos antifouling para las primeras etapas de su formación, referidas a la formación de un biofilm [13].

1.2.3 Cuantificación y desarrollo del fouling

En la literatura se reportan distintas formas de seguir el desarrollo del fouling, para el caso de las aplicaciones en acuicultura se basan en los problemas que causa.

Por ejemplo se estudió el desarrollo de fouling durante 10 meses sobre redes de cultivo con y sin pintura antifouling a dos profundidades diferentes [14]. La manera de seguir el desarrollo del fouling es a través de dos parámetros que se correlacionan con problemas que causa el fouling en la industria: **porcentaje de oclusión de red** (PNO), una medida de cuan obstruida está la red de cultivo (Figura 8); y el **crecimiento de biomasa**, expresada como la cantidad de kilogramos que pesa la red húmeda por unidad de superficie (kg/m^2) (Figura 9). Además se midió

un tercer parámetro, la **abundancia de especies**, como número de especies diferentes que se encontraron sobre la superficie de la red (Figura 9), este parámetro ayuda a saber que organismos producen mayores problemas de fouling y su susceptibilidad a la pintura antifouling.

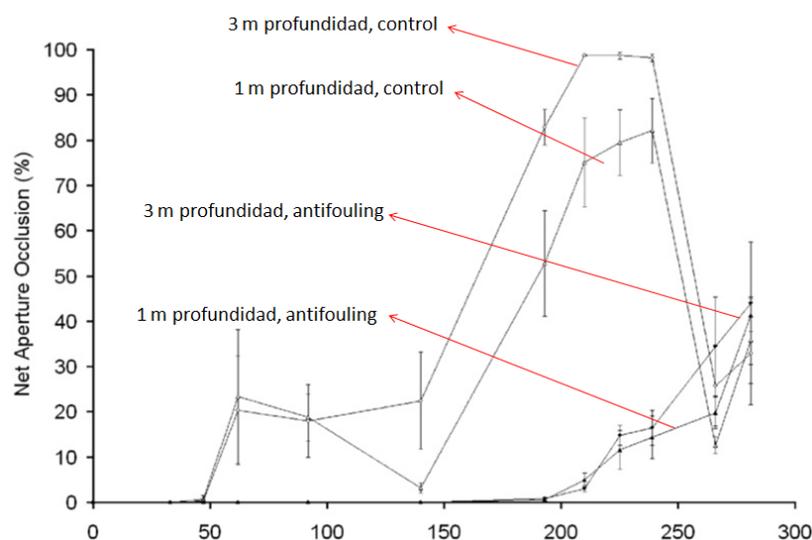


Figura 8: Variación del porcentaje de oclusión de red en función del tiempo (días) y la profundidad [14]

En la Figura 8 se puede observar que el desarrollo del fouling es típicamente mayor en las mallas de control que en las pintadas con pinturas antifouling y en las redes inmersas a 3 metros de profundidad que las de 1 metro. El comienzo del crecimiento del fouling fue evidente recién a los 150 días en las mallas pintadas y 50 días en las mallas de control. Las mallas sin protección tuvieron un desarrollo rápido hasta el día 239 con un máximo de oclusión que oscila entre un 80-100%. Después de este tiempo, una gran tormenta limpió las mallas disminuyendo la cantidad de fouling, homogenizando los valores entre las muestras. Resultados similares se han reportado, como en [27] donde una red alcanza un nivel de oclusión similar después de 67 días y la información recopilada en [28,29] acerca de la secuencialidad entre micro y macrofouling.

	Depth (m)	Netting	
		Antifouled	Control
Species richness	1	9.8±0.5	16.0±0.6
	3	10.3±0.6	15.0±0.8
Biomass (kg m ⁻²)	1	1.8±0.1	4.3±0.3
	3	1.6±0.3	4.9±0.2

Figura 9: Medición de la variación de la biomasa y la abundancia de especies transcurridos 10 meses de inmersión a distintas profundidades [14].

En la Figura 9 se observa que no hay diferencias entre abundancia de especies y la biomasa acumulada en las mallas en función de la altura estudiada. Sin embargo se aprecia una disminución tanto de la biomasa como de la abundancia de especies al aplicar el recubrimiento antifouling. Para las muestras de control sumergidas a 3 metros de profundidad, se encontró que después de 10 meses de inmersión tienen un promedio de $4,9 \text{ kg/m}^2$ mientras que las muestras con pintura antifouling presenta un valor de $1,8 \text{ kg/m}^2$ a pesar de que ambas tienen un porcentaje de oclusión cercano al 55% (Figura 8). Estos valores de cambio en la biomasa están en concordancia con muchos estudios, como los que se reportan en [30] entre $0,1$ y $1,4 \text{ kg/m}^2$, [31] entre $0,4$ y $0,8 \text{ kg/m}^2$ y [32] entre $0,8$ y $1,8 \text{ kg/m}^2$. Un promedio de 15,5 y 10 de abundancia de especie fue reportado para las mallas de control y con pintura antifouling respectivamente.

A pesar de que la pintura antifouling produce una disminución de la biomasa acumulada, esta no tiene un efecto significativo sobre el respectivo valor de PNO, variable clave en los efectos perjudiciales del fouling en las jaulas de cultivo, dado su efecto en el intercambio de agua. Por lo tanto, es indispensable la medición de una variable adecuada para la cuantificación del efecto antifouling de las estrategias de mitigación [14].

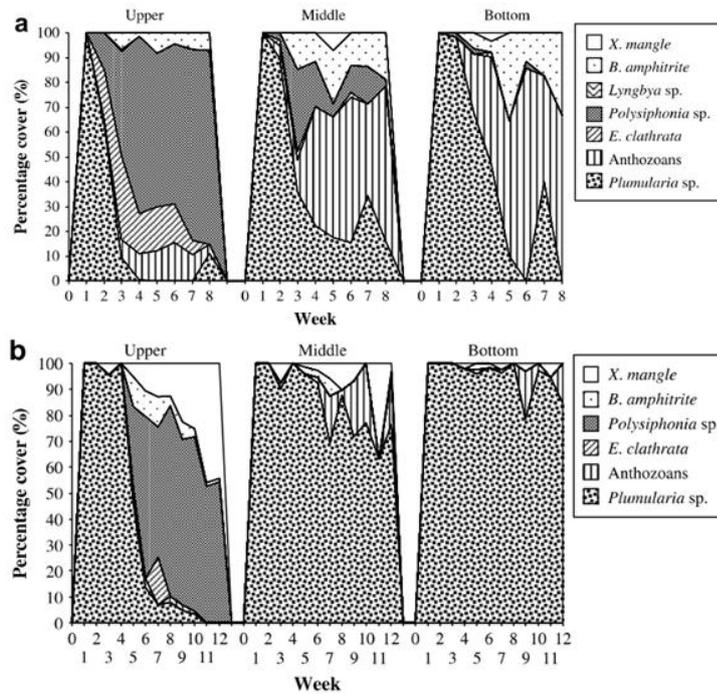


Figura 10: Desarrollo macrofouling en un estuario tropical sobre distintas zonas de una mallade cultivo durante 8 (“a” temporada seca) o 12 semanas (“b” para la temporada húmeda).El desarrollo de los organismos se muestra como porcentaje de organismo que cubre la red [15].

El número y tipo de organismos que crecen sobre las redes es un importante parámetro del desarrollo del Fouling, por ejemplo se estudió su **estructura y desarrollo** sobre redes en una granja de cultivo en un estuario tropical en las temporadas húmedas y secas [15]. Alguno de los resultados de este estudio se muestra en Figura 10. Se observa que la composición de organismos que cubren las redes cambia con el tiempo: *Plumularia* domina el porcentaje de cubrimiento en las primeras semanas para todas las posiciones y temporadas. Para la temporada húmeda la preponderancia de *Plumularia* se mantiene para las posiciones media y baja, pero para la posición superior la especie dominante cambia a *Polysiphonia*. Para la temporada seca, la especie dominante termina siendo *Polysiphonia* y para las posiciones media y baja a *anthozoans*. De la Figura 10 se observa también que el número de especies presentes cambia de 7 para la temporada seca a 6 para la temporada húmeda. Cambios en la composición y número de organismos también se han reportado en otros estudios, como el reportado previamente [14] y [29] acerca del desarrollo y estructura del fouling en el Golfo de Maine. Estos estudios pueden ayudar a enfocar el diseño de agentes antifouling para las especies que más problemas producen en la acuicultura.

Finalmente, como atributo cualitativo/cuantitativo, se ha encontrado que a tiempos definidos, la **firmeza** con que el fouling está adherida a aleaciones Ni/Cu está relacionada inversamente con el contenido de cobre de la mezcla, además el comienzo del crecimiento del fouling se retrasa por el aumento en el contenido de cobre [33]. Este hecho se ven reforzado por las observaciones hechas acerca de la facilidad de limpieza de botes con recubrimientos basados en cobre respecto a los

botes sin tratamientos [28] y sobre eficiencia en la limpieza con agua a alta presión sobre una malla con un recubrimiento de silicona [32].

1.2.4 Efecto de variables Físico-Químicas sobre el crecimiento del fouling en la industria acuícola

Existen múltiples variables físico-químicas que influyen en el crecimiento del fouling como: salinidad, temperatura, concentración de nutrientes y gases, profundidad, luminosidad, etc. Dentro del estudio de las propiedades antifouling, sólo algunas de estas variables influyen en el desempeño de las propiedades biocidas de los materiales. A continuación se describirá el significado y cuantía de estas variables en el ámbito de la acuicultura marina y el efecto que tienen sobre el crecimiento del fouling.

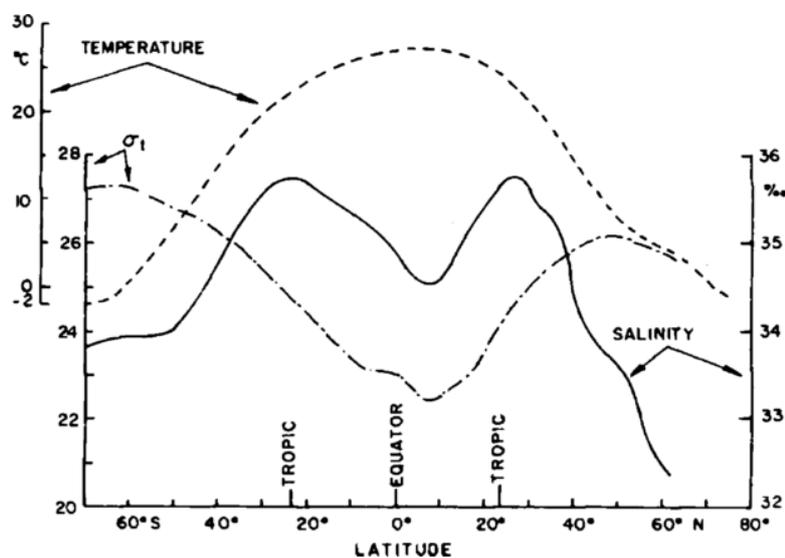


Figura 11: Variación con la latitud de la temperatura superficial, salinidad y densidad promedio para todos los océanos [34]

Temperatura

La temperatura del agua superficial del océano tiende a variar directamente con la latitud y está en el rango de -2 C en los polos a 28 C cerca del Ecuador (Figura 11). Comparada con las aguas continentales, la temperatura del océano es menos afectada por el clima y sus variaciones diarias rara vez superan los 0,4°C [13].

La temperatura tiene una fuerte influencia sobre el desarrollo del fouling. Por ejemplo se encontró que una mayor concentración de minerales y una mayor temperatura aumenta la acumulación de biomasa [30]; y se mostró que cada especie de algas que componen el fouling tiene una temperatura óptima de crecimiento diferente, así la temperatura óptima del conjunto se encuentra en un valor intermedio, explicando que el máximo de crecimiento del fouling se encuentre entre la temporada cálida y fría [35,36]. En general, el fouling en redes flotantes de cultivo es más agresivo en los meses de verano que en los meses de invierno [3].

Salinidad

El rasgo característico del agua de mar es su gran contenido de sales, la cual forma una solución compleja que contiene la mayoría de los elementos conocidos (Figura 12). Esta complejidad es cuantificado a través del concepto de salinidad: Cantidad total de material sólido en gramos en 1 kg de agua cuando todos los carbonatos han sido convertidos a óxidos, el bromo y el yodo son reemplazados por cloro y toda la materia orgánica ha sido completamente oxidada [13].

El contenido de sal del agua del mar es constante y rara vez está afuera del rango de 3,3-3,8 w.t %. Los mayores valores de salinidad se encuentran en lugares con gran evaporación y escasa lluvia como lo son alrededor de 30°N y 30°S y un mínimo local cerca del ecuador (Figura 11). Un valor de 3,5 w.t% es globalmente aceptado para describir la salinidad del agua de mar [13].

Las unidades actuales para cuantificar la salinidad son las unidades de salinidad practica o PSU, las que corresponden a la relación entre la conductividad de una muestra de agua de mar y la de una solución estándar de KCl formado por 32,4356 gramos de sal disuelta en 1 kg de solución a 15 °C, así una muestra de agua de mar con 35 de PSU tiene una salinidad de 35 % w.t [37].

Ions	g/kg
Total salts	35.1
Sodium	10.77
Magnesium	1.30
Calcium	0.409
Potassium	0.338
Strontium	0.010
Chloride	19.37
Sulphate as SO ₄	2.71
Bromide	0.065
Boric acid as H ₃ BO ₃	0.026

^a Dissolved organic matter = 0.001–0.0025 g.

^b Oxygen in equilibrium with atmosphere at 15 °C = 5.8 cm³/l.

Figura 12: Iones principales presentes en mar abierto [38].

El efecto de la salinidad sobre el crecimiento del fouling se ha estudiado en varios trabajos, por ejemplo se encontró que una disminución en la concentración de minerales junto a una menor temperatura podrían producir una menor velocidad de crecimiento de fouling [30], el mismo efecto fue observado para esporas de *Enteromorpha sp.* [39] en el rango de entre 5 y 35 PSU. Por otro lado, se encontró que la madures y la producción de células reproductivas de *E. prolifera*, un tipo de invertebrado marino se da en un rango de salinidad entre 13 y 45 PSU [40].

pH

El agua de mar es normalmente alcalina y el pH de la superficie del océano, donde el agua está en equilibrio con el dióxido de carbono de la atmósfera se encuentra

entre 8 y 8,3. La presencia del sistema carbonato (CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-}) le confiere propiedades de buffer [13].

El efecto del pH sobre las propiedades antifouling en ambientes marinos de acuicultura no ha sido estudiado dada la baja variabilidad que presenta esta variable en las condiciones de estudio.

Gases disueltos

Una suposición básica es que la superficie del agua está saturada con los gases atmosféricos (principalmente O_2, N_2 y CO_2), pero los procesos biológicos como respiración y fotosíntesis pueden alterar sus concentraciones. De hecho, la actividad biológica de las algas puede llevar a una sobresaturación de las capas superiores. La concentración de oxígeno varía de 0 a 0,8 % vol. aunque rara vez está afuera del rango 0,1-0,6 % vol. [13,41].

El efecto que tiene esta variable sobre el crecimiento del fouling es escasamente estudiada en el ámbito de la acuicultura, dado que la presencia del fouling sobre las redes de cultivo produce una disminución de la concentración de oxígeno, estando de esta manera el foco de las investigaciones en el efecto de esta disminución sobre los cultivos [42]. A pesar de eso, se ha encontrado que determina la actividad biológica en agua de mar [13].

1.3 Tecnologías Antifouling y Cobre

1.3.1 Tecnologías Antifouling

La tecnología antifouling se ha desarrollado en estrecha asociación con el incremento de la industria del transporte marítimo, debido a que la presencia del fouling sobre el casco de los barcos aumenta su peso y consumo de combustible. Tempranamente los Fenicios (1500-300 antes de Cristo) se les acredita el primer avance con un recubrimiento de cobre y plomo para prevenir el biofouling en sus botes de madera. Desde el comienzo del siglo 18 hasta el 19 recubrimientos de cobre, arsénico y mercurio fueron aplicados con mayor frecuencia en los cascos de los buques [13,26,43].

Tributilestano (TBT)

Con el descubrimiento de la eficacia antifouling de los compuestos tributilestano, el fouling en los cascos de los barcos fue problema del pasado, así el TBT fue utilizado como agente principal de pinturas antifouling por los pasados 40 años, cubriendo un 70% de la flota mundial de barcos. A pesar de ser un excelente agente biocida, se encontró que es tóxico para un amplio rango de especies acuáticas a muy baja concentración y podría representar un riesgo para la salud humana, por lo que su uso se comenzó a prohibir en distintas partes del mundo en los 1980`s llegando a una prohibición total a partir de año 2008 [12,13,25,26,43].

Inicialmente, el TBT fue incorporado en pinturas tradicionales que confían en la lixiviación pasiva de una matriz soluble o la lixiviación de contacto que lleva la sustancia tóxica a la superficie de la pintura (Figura 13). Estas pinturas tienen una vida útil de alrededor de 2 años y fueron reemplazadas en 1970`s por las pinturas de copolímero de auto-pulido (SPC), que pueden alcanzar una vida útil mayor a 5 años. En las pinturas SPC, el copolímero de TBT se hidroliza en agua, liberando el TBT y dejando una lámina inestable de pintura que gradualmente se erosiona, exponiendo una capa de pintura fresca (Figura 13) [12,13,25,26,43].

Es importante mencionar, que todas las tecnologías tienen asociadas un "threshold value" o una tasa de liberación mínima a partir de la cual tienen acción biocida (Figura 13). Todas las tecnologías, defieren en la forma en que se acercan a este valor umbral, por ejemplo con decrecimiento exponencial o con una tasa de liberación constante, que se extiende con mayor o menos proporción en el tiempo[12,13,25,26,43].

Type of paint	Binder	Proposed mechanisms	Toxicant release in time
Since	Pigment/biocide		
Soluble matrix	Colophony and others	<p>Start of lifetime ½ lifetime End of lifetime</p> <p>● Antifouling toxicants</p>	
1950	Copper, arsenic, zinc, mercury or iron oxides		
Insoluble matrix or contact paint	Acrylic resins, vinyl resins or chlorinated rubber polymers	<p>Start of lifetime ½ lifetime End of lifetime</p> <p>○ Empty space ■ Insoluble binder ● Antifouling toxicants</p>	
1955	Copper and zinc oxides with or without organo-metallic compounds		
Self-polishing paints containing tin (TBT-SPC)	Acrylic polymer (normally methyl meta-acrylate) with TBT groups bonded to main chain by ester binders (copolymer)	<p>Start of lifetime ½ lifetime End of lifetime</p> <p>○ Organotin copolymer ● Antifouling toxicants ○ Dissolved copolymer ● Released organotin</p>	
1974–1985	Zinc oxide and insoluble pigments or copper oxide, tri-organo-tin and co-biocides		

Figura 13: Tipos principales de pinturas antifouling usadas durante el siglo XX junto con el mecanismo de corrosión propuesto para cada una [43].

Cobre

Incluso cuando el TBT dominaba el mercado, el cobre continuó siendo usado en formulaciones de pinturas económicas para embarcaciones pequeñas o como biocida para mejorar el desempeño de las pinturas con TBT, dado que algunas diatomeas y algas verdes son tolerantes a este compuesto. Desde el comienzo en las prohibiciones del TBT, el cobre comenzó a ser el agente biocida dominante en las pinturas antifouling, pero su uso está bajo escrutinio en varios países y tiene un futuro incierto dado que se presume que produce problemas ambientales. Por ejemplo la agencia de salud de Canadá requiere que las pinturas antifouling tengan una velocidad de liberación menor a $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día}$ y en Dinamarca la liberación acumulativa durante los primeros 14 días no puede exceder los $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ [12,13,25,26,43].

“Booster” Biocidas

A pesar de que el cobre es tóxico en muchos organismos marinos, algunos grupos de algas son tolerantes, por lo que muchas pinturas antifouling son fortificadas con agentes “booster biocidas” (aumentadores de acción biocida) que tienen como objetivo mitigar el crecimiento de organismos resistentes al cobre. Aproximadamente 18 son los biocidas que son utilizados comúnmente a lo largo del mundo los que incluyen clorotalonil, *Irgaron1051*[®], TCMS piridina, tiocianometiltio-benzotiazol (TCMTB), diuron, Dicloro-octilisotiazolin (DCOIT, Sea Nine 211[®]), piritona de zinc y cobre (*Omadine*[®] *dezincycobre*) y zineb. Frecuentemente estos herbicidas (*Irgaron1051*[®] y diuron) tienen efectos negativos en el crecimiento de organismos fotosintéticos. Actualmente, la legislación de algunos países regula el uso de estos “booster biocidas” en las pinturas, por ejemplo el diuron fue prohibido en Dinamarca y Países Bajos [12,13,25,26,43].

Alternativas “no tóxicas” y naturales

El aumento en la conciencia del impacto del uso de pinturas antifouling tóxicas, ha motivado la investigación en alternativas no tóxicas como recubrimientos antiadherentes de silicona, ceras y recubrimientos naturales que ocupan agentes antifouling naturales. Algunos ejemplos de los recubrimientos antiadherentes presentes en el mercado se pueden encontrar siliconas (*Intersleek 700*[®], *Sealion*[®] y *Bioclean*[®]), fluoropolímeros (*Intersleek 700*[®]), híbridos (*Phasecoat UFR*[®]) e hidrogel de silicona (*Hempasil X3*[®]). Recubrimientos naturales sin embargo no están disponibles en el comercio dadas las dificultades de encontrar fuentes de compuestos antifouling a precios razonables y que sean capaces de cumplir con las exigencias de las agencias medioambientales [12,13,25,26,43].

Product Name	Ingredient(s)	Marketing Company
VC 17M-EP	Copper ^a	International Coatings Ltd
Amercoat 70ESP	Copper Meta ^a	Ameron BV
VC 17M	Copper Meta ^a	International Coatings Ltd
Aqua-Guard	Cuprous Oxide	Steen-Hansen Maling AS
Aqua-Net	Cuprous Oxide	Steen-Hansen Maling AS
Aquasafe W	Cuprous Oxide	GJOCO A/S
Boatguard	Cuprous Oxide	International Coatings Ltd
Bottomkote	Cuprous Oxide ^a	International Coatings Ltd
Carmypaint SV-881	Cuprous Oxide	Carmyco S.A. Paints-Varnishes-Adhesives
Copper Net	Cuprous Oxide	Steen-Hansen Maling AS
Flexgard VI-II	Cuprous Oxide	Aquatech Ltd (manufactured by Flexabar Aquatech Corporation)
Hempel's Net Antifouling 715GB	Cuprous Oxide	Hempel Paints Ltd
Net-Guard	Cuprous Oxide	Steen-Hansen Maling AS
Netrex AF	Cuprous Oxide	Tulloch Enterprises
Flexgard VI	Cuprous Oxide and Chlorothalonil ^c	Flexabar Aquatech Corporation
Hempel's Antifouling Rennot 7150	Cuprous Oxide and Dichlofluani ^b	Hempel Paints Ltd

^aApproval for sale and advertisement has expired. Product retains short-term approval for storage and use.

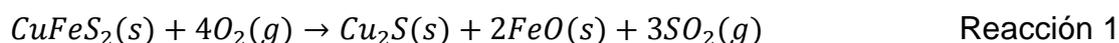
^bApproval for advertisement, sale, supply and storage has expired. Product approved short term, for disposal purposes only.

Figura 14: Lista de productos antifouling tóxicos registrados en la oficina de Salud y Seguridad de Inglaterra para uso en acuicultura [3].

A pesar de las investigaciones en alternativas a los biocidas tradicionales, agentes antifouling distintos al cobre son rara vez usados en la industria acuícola, como se evidencia en la lista de registros de productos antifouling en Inglaterra para su uso en acuicultura (Figura 14).

1.3.2 El cobre

El cobre es un metal de transición y forma parte del Grupo 1B junto a la Plata y el Oro por lo que es considerado un metal noble. Tiene configuración electrónica $[Ar]4s^13d^{10}$, radio atómico de 128 pm, punto de fusión de 1083 C, punto de ebullición 2730 C, densidad de $8,96 \text{ g/cm}^3$, es un metal de transición y tiene tendencia a formar compuestos de coordinación. Se encuentra en estado natural y combinado con minerales como la calcopirita ($CuFeS_2$). Tiene un color café rojizo y se obtiene por tostado de mineral para dar Cu_2S y luego cobre metálico [44]:



Después de la plata, que es muy costosa para utilizarse en gran escala, el cobre es el metal que tiene la mayor conductividad eléctrica. El cobre también es buen conductor de calor, es dúctil, maleable, reciclable, bactericida y se utiliza en aleaciones, cables eléctricos, plomería, monedas, jaulas de acuicultura, camillas de hospitales, etc. [44,45].

Sus dos estados de oxidación importantes son 1+ y 2+, el primero es menos estable y se desproporciona en solución acuosa [44]:



Los compuestos de $Cu(I)$ son diamagnéticos e incoloros, excepto el Cu_2O , que es rojo; los compuestos de $Cu(II)$ son paramagnéticos y tienen color. Algunos de los compuestos importantes de $Cu(II)$ son el CuO (negro), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (azul) y ion Cu^{2+} hidratado es azul [44].

El consumo de cobre el año 2008 en forma refinada alcanzó un total de 18.000 toneladas métricas, siendo Chile el mayor productor con aproximadamente 30% de la producción mundial [45].

1.3.3 Toxicidad del cobre

El cobre es un metal esencial para los procesos celulares de la mayoría de los organismos, por ello han desarrollado mecanismos para captarlo de ambientes donde es escaso. A la inversa, estos mecanismos también son usados para eliminarlo y mantener su concentración en límites tolerables. Cuando estos mecanismos celulares son sobrepasados el cobre comienza a ser tóxico [12,46–48].

Aunque el mecanismo mediante el cual el cobre es tóxico no es comprendido completamente, es conocido que para organismos que viven en agua dulce, el cobre afecta las enzimas involucradas en la osmorregulación o mantenimiento de las concentraciones de iones intracelulares esenciales para la vida, como lo son las enzimas $Na^+/K^+ - ATPasa$ de las branquias, anhidrasa carbónica y canales iónicos. Esto resulta en una interrupción en equilibrio osmótico causando la muerte celular. Sin embargo, en organismos y ambientes marinos la osmorregulación es menos importante, dado que la concentración de iones dentro de las células es similar es similar al medio ambiente.

Tomando en consideración la facilidad que tiene el cobre de cruzar membranas celulares, la oxidación y complejación de grupos sulfhidrilo y otras proteínas intracelulares esenciales parecen ser las causantes de la muerte celular [12,46–48]. Por lo tanto, es generalmente aceptado que el ion cúprico (Cu^{2+}) es la forma más tóxica y biodisponible del cobre [12,46,47,49–52].

El cobre es un metal de transición y sus iones tienen una fuerte tendencia a formar compuestos de coordinación, por lo tanto la concentración de ion cúprico es un pequeño porcentaje del cobre que realmente está disuelto, siendo esta fuertemente dependiente de la concentración de materia orgánica, inorgánica y biológica. Dicha capacidad de complejación del cobre con cierto ligando, es descrita por la constante de estabilidad del compuesto de coordinación K [12,44,47,51,52]:

$$K = \frac{[Cu-L]}{[Cu^{2+}][L]} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde: $[Cu^{2+}]$ es la concentración de cobre en solución, $[L]$ es la concentración de ligando y $[M-L]$ es la concentración del compuesto de coordinación en solución. Tomando en cuenta esta relación, la concentración total de cobre en solución (Cu_T) en presencia del ligando L_i con número de coordinación j puede ser escrita [49]:

$$Cu_T = [Cu^{+2}] + \sum_i \sum_j [Cu - L_i]_j \quad \text{Ecuación 2}$$

Utilizando este modelo en agua de mar, se estimó el porcentaje de cobre que está unido a cada ligando inorgánico presente en el agua de mar en función del pH (Figura 15) [49]. Se encontró que la disponibilidad de ión cúprico es fuertemente dependiente del pH y la especiación: La cantidad de cobre libre aumenta con la disminución del pH y baja con la presencia de los distintos ligandos.

Seawater of Chlorinity 19 ‰ and Carbonate Alkalinity 2.38 mM

pH	7.7	7.8	7.9	8.0	8.1	8.2	8.3	8.4
Cu^{2+}	15	12	10	9	7	6	5	4
$CuCO_3$	65	67	69	69	70	69	68	67
$Cu(CO_3)_2^{2-}$	3	3	4	5	6	7	8	9
$CuOH^+$	12	12	13	14	14	15	16	17
$CuCl^+$	2	2	2	1	1	1	1	1
$CuSO_4$	3	2	2	2	1	1	1	1

Figura 15: Porcentaje de cobre disuelto atribuible a distintos ligandos inorgánicos en agua de mar [49].

Una consecuencia directa del modelo recién expuesto, es que ligandos con mayor constante de estabilidad “secuestran” una mayor cantidad de iones cúpricos, disminuyendo su concentración y por lo tanto su bio-disponibilidad y toxicidad. Esto se ve refrendado por el efecto de la adición de ligandos orgánicos con distintas constante de estabilidad en la supervivencia y bioacumulación de cobre en alevines de truchas [53]. Se encontró que la supervivencia de los peces aumenta con el aumento de las constantes de estabilidad de los complejantes añadidos, observando un valor umbral de aproximadamente $\log(K') = 6,2$, valor a partir del cual existe una supervivencia del 100% (Figura 16). Esto significa que la gran mayoría de los ligandos biológicos del pez tienen una menor constante de afinidad que este valor umbral, así el cobre prefiere estar unido a los ligandos añadidos que a los ligandos orgánicos del pez, lo que se ve reflejado en la brusca caída de su bioacumulación. Resultados similares fueron obtenidos en [46] para la Ostra *Crassostrea virginica*, [49] en fitoplancton, [47] para la larva *Paracentrotus lividus*, [54] para la carpa *Cyprinus carpio L* y [55] y el pez *Pimephales promelas*.

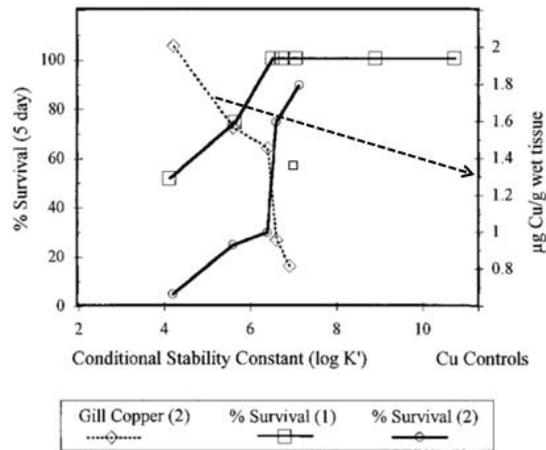


Figura 16: Variación de de la supervivencia y cantidad de cobre en alevines de trucha cuando se le añaden ligandos orgánicos con distinta constante de estabilidad [53].

De esta manera, una de las características más relevantes de la materia orgánica disuelta respecto a su efecto en la toxicidad, son sus grandes valores de constantes de estabilidad. Esto implica que su presencia puede disminuir significativamente la concentración de ión cúprico en solución, limitando su toxicidad. Este efecto se mostró en el desarrollo de embriones de Ostras del Pacífico, encontrando primero que la cantidad de cobre lábil (una medida proporcional de iones cúpricos) disminuye con la cantidad de materia orgánica disuelta (DOC) y que concentración que produce un 50% de efecto sobre los embriones depende la cantidad de cobre lábil y no de la cantidad total de cobre disuelto [51]. Observaciones similares también fueron hechas en [52] en la macro alga *Fucus vesiculosus*, [56] con el pez *Pimephales promelas* y [57] en el bivalvo *Mytilus sp.*

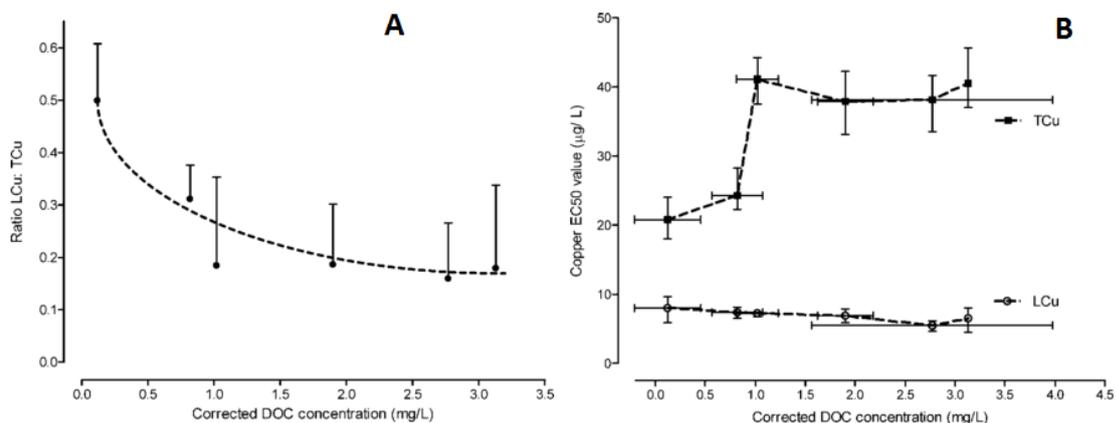


Figura 17: A) Efecto de la materia orgánica disuelta (DOC) sobre la proporción de cobre lábil/cobre total; B) Efecto de DOC sobre el efecto sobre la supervivencia de embriones de ostras del pacífico expresada como cobre total TCu o cobre lábil LCu [12].

Como se ha descrito, el ion cúprico es el principal responsable de la toxicidad y dada su tendencia para formar compuestos de coordinación, su toxicidad es reducida por la presencia de otras sustancias que puedan formar compuestos de

coordinación con él, siendo la materia orgánica disuelta la principal responsable de los cambios de toxicidad si las otras condiciones físico-químicas del medio permanecen constantes. De esta manera, complejos de cobre con materia orgánica se cree que no son tóxicos, pero complejos de cobre con ligandos inorgánicos que formen compuestos de coordinación como el $Cu(OH)^+$, $Cu(Cl)^+$ y $CuCO_2$ se presume que puedan tener cierta toxicidad [12,46].

Un sumario de la toxicidad del cobre para un amplio rango de especies marinas se puede ver en la Figura 18. Las tres especies más sensibles son comúnmente utilizados en test de toxicidad ambiental y son los embriones/larvas de ostras, mejillones y erizos con valores medios de 10.96, 13.85 y 17.11 $\mu g/L$ [12,46]. Por otro lado, los peces fueron los organismos menos sensibles (*Mangrove rivulus* muestra un valor medio de 1,42 mg/L). La diferencia en los valores de sensibilidad al cobre entre peces y bivalvos es de dos órdenes de magnitud.

Las Cianobacterias es el grupo de organismos más sensibles a la toxicidad del cobre, con efectos en su crecimiento a una concentración de ión cúprico libre de 0,63 mg/L . La particular sensibilidad de las cianobacterias ha encendido el debate entre científicos y autoridades medioambientales dado que estas deberían ser incluidas en los ensayos de riesgo medioambiental, pues los valores de toxicidad que presentan son menores que las concentraciones medioambientales en ciertos cuerpos de agua [12].

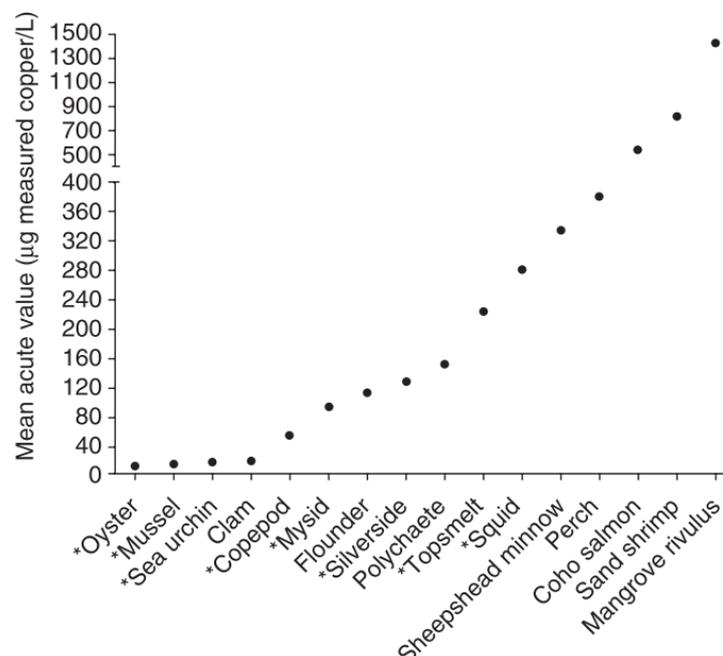


Figura 18: Toxicidad del cobre para distintos organismos [12].

Como se observa en la Figura 18, el cobre es tóxico para un amplio rango de organismos, muchos de los cuales son parte importante del fouling como los

mejillones y las macroalgas. Dado el amplio rango de susceptibilidad, es necesario asegurar una cierta concentración de iones cúpricos en la superficie de las pinturas para que estas tengan una acción considerable, se sugiere que las pinturas antifouling tengan una velocidad de liberación de iones cúpricos de $22 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$ y $16 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$ para inhibir la incrustación de algas y para el crustáceo percebes, entre $45 - 70 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$ para inhibir el crecimiento de macrofouling y en términos generales se ha reportado una tasa de liberación de $10 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$ [3,33,58,59].

Por otro lado, muchos test de laboratorio predicen velocidades de liberación entre $22 - 65 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$, mientras que mediciones *in situ* arrojan valores de $8,2 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$ y $3,8 \frac{\mu g}{cm^2 \cdot día}$ para embarcaciones recreativas y navales respectivamente. Los autores de estas mediciones sugieren que las diferencias entre las medidas de laboratorio e *in situ*, se deben a la presencia de un biofilm sobre las pinturas que retarda la velocidades de liberación de iones imponiendo una barrera difusiva y las diferencias entre las embarcaciones recreativas y navales se debe a las diferencias en las rutinas de limpieza y composición de las pinturas [12].

1.3.4 Corrosión del cobre

La corrosión es el término que suele aplicarse al deterioro de los metales por un proceso electroquímico y es comúnmente vista en la forma de una película de óxido sobre ellos. Las reacciones involucran la transferencia de electrones desde el metal con valencia cero a un aceptor externo de electrones, causando la liberación de iones metálicos al medio circundante. Esto procede a través de una serie de reacciones de oxidación (ánodo) y reducción (cátodo) de especies en contacto directo, o que se encuentran próximas a la superficie del metal [44,60].

En una solución aireada, la reacción catódica es la reducción del oxígeno, mientras que en condiciones anóxicas es la evolución del hidrógeno. La velocidad de la reacción anódica y catódica (disolución del metal) decrece gradualmente con el tiempo, porque los productos de la oxidación se adhieren a la superficie formando una capa protectora que provee una barrera difusional a los reactantes. La estabilidad de dicha capa protectora depende de su estructura química y morfología, determinando la estabilidad total del metal a la corrosión [61].

Dadas las distintas aplicaciones que tiene el cobre, existen un sin número de investigaciones de su comportamiento corrosivo en distintas condiciones. Para efectos de la investigación que se realizó en este trabajo, se describirá su comportamiento en agua potable y en agua de mar, de manera tal de comprender los mecanismos asociados a la liberación de iones cúpricos en estos medios [62].

Corrosión del cobre en agua potable

En los sistemas de distribución de agua, el cobre rara vez está presente y es introducido a través de las reacciones de óxido-reducción entre las cañerías de cobre y el agua, el oxígeno disuelto, el cloro y otros oxidantes. Producto de estas

oxidaciones sucesivas, se producen una o más fases dentro de los sistemas de distribución de agua que pueden controlar la liberación de cobre soluble y de partículas al agua [62]. Para poder entender como estas reacciones se desarrollan, se describirán los principales resultados de trabajos que intentas describir la corrosión del cobre en agua potable.

La corrosión del cobre en agua potable (pH = 7,6), está influenciada por la formación de un film de óxido [63]. El film formado está compuesto de óxido cuproso Cu_2O 85%, óxido cúprico CuO 11% y $Cu(OH)_2$ o $CuCO_3$ 4% y su crecimiento puede ser dividido en tres etapas: i) periodo inicial durante los dos primeros días de inmersión, donde el film crece rápidamente, ii) periodo transiente de 45 a 120 horas donde el crecimiento del film decrece gradualmente y iii) finalmente un periodo de crecimiento estacionario (Figura 19). Se encontró que el film retarda los procesos difusivos en el ánodo, los cuales están controlados por la difusión de iones cobre generados y no de oxígeno disuelto. Adicionalmente, se evaluó el efecto de cambio en las condiciones hidrodinámicas a través de un tambor rotatorio, un aumento en la velocidad de giro del tambor disminuye tanto la resistencia a la difusión como el espesor del film.

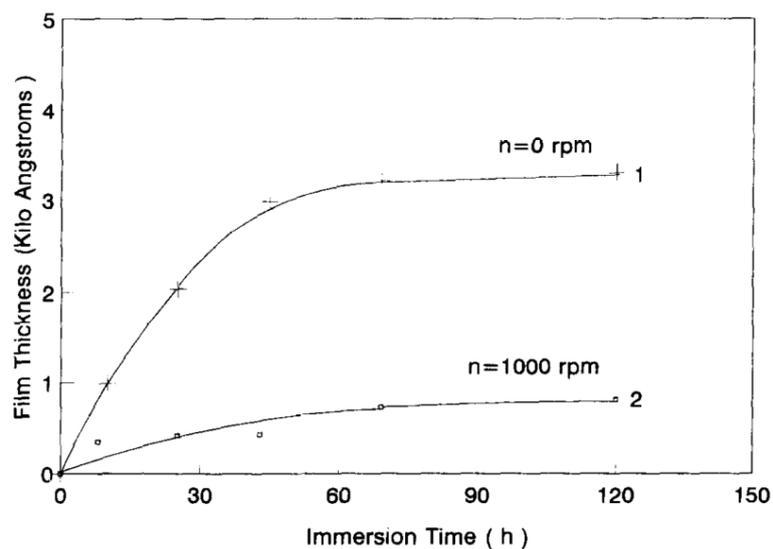


Figura 19: Aumento del espesor de óxido cuproso con el tiempo de inmersión en dos condiciones hidrodinámicas diferentes [63].

En base a las evidencias presentadas, se propone un circuito equivalente para describir los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia, que se correlacionan con los fenómenos eléctrico-químicos que suceden en la superficie del cobre [63,64]. El modelo propuesto en la Figura 20 consta de distintos parámetros que describen distintas fenomenologías del procesos de corrosión: R_s representa la resistencia entre la superficie del cobre y la superficie del electrodo de medición, C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa eléctrica de la superficie del cobre, $R_{t,c}$ y $R_{t,a}$ representan la resistencia al transporte de carga de la reducción catódica del oxígeno disuelto y disolución anódica del cobre

respectivamente, y $Z_{d,a}$ representa la impedancia difusional para los iones cobre a través del film de óxido.

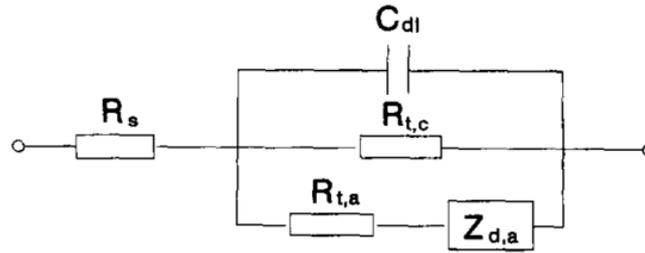
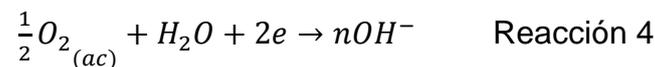
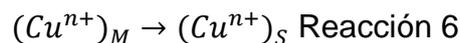
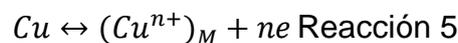


Figura 20: Circuito equivalente usado para representar las impedancias AC del cobre en agua potable simulada [63,64].

Para el proceso catódico ($R_{t,c}$), el crecimiento del film de óxido con el tiempo de inmersión no afecta la cantidad de oxígeno que llega hasta la superficie del cobre, por lo que la principal reacción catódica es la reducción del oxígeno disuelto (Reacción 4) [63].



El proceso anódico ($R_{t,a}$ y $Z_{d,a}$) está compuesto por una reacción primaria de transferencia de carga y un posterior proceso de difusión de los iones de cobre a través del film de óxido [63]:



Cu representa el cobre como sustrato, $(Cu^{n+})_M$ representa los iones cobre en la superficie directa del metal y $(Cu^{n+})_S$ representa los iones en la superficie exterior del film de óxido [63]. Tomando en cuenta estas reacciones, la concentración de iones cobre en solución debe variar según el esquema que se muestra en la Figura 21 en función de los procesos anódicos y catódicos [65].

Según las estimaciones que se hicieron el valor de "n" en agua potable es 1 [65], lo que implica que la especie Cu^+ es la especie que difunde a través de el film de óxido, anteriormente se mencionó (Reacción 3) que esta especie es inestable y está termodinámicamente desfavorecida por la presencia de oxidantes (como el oxígeno y el cloro), por lo que es rápidamente oxidada a especies con valencia II [66–68].

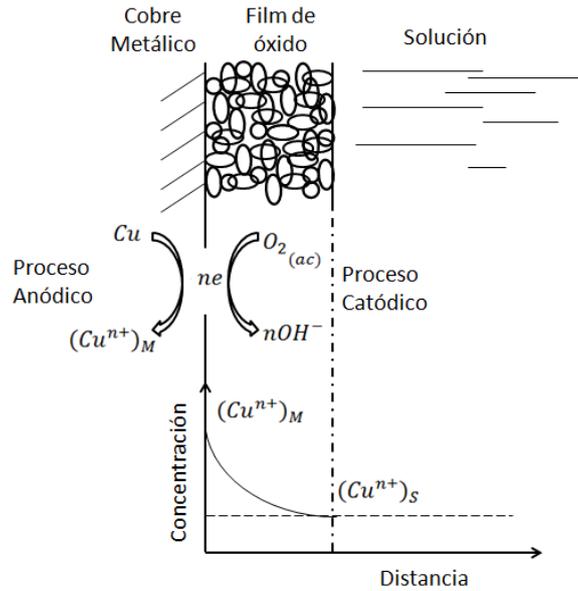


Figura 21: Diagrama esquemático del proceso anódicos/catódicos y la variación de la concentración de cobre en el film de óxido [65].

El efecto del pH (entre los 3 y 13) sobre la corrosión del cobre en agua potable fue estudiado sistemáticamente a una temperatura de 30°C encontrando que a [66]:

pH=3 el mecanismo de corrosión es controlado tanto por los procesos de reducción de oxígeno (Reacción 4) y de disolución de iones cúpricos generados (Reacción 5 y Reacción 6), es decir los parámetros del modelo potenciométrico $R_{t,a}$, $Z_{d,a}$ y $R_{t,c}$ de la Figura 20. Se forma un film poroso de Cu_2O ;

pH= {5-10} el mecanismo controlante de la corrosión es la difusión de de iones cúpricos generados (Reacción 5 y Reacción 6), es decir los parámetros $R_{t,a}$ y $Z_{d,a}$ de modelo de la Figura 20. Se forma un film poroso de Cu_2O ;

pH=13 el mecanismo de corrosión no pudo ser revelado, pero presumiblemente es debido a la difusión de especies moleculares y la formación sucesiva de especies de cobre (II) sobre el film de óxido de cobre por sobresaturación/disolución. Se forma un film poroso de CuO .

Aunque el enfoque dinámico que se describió entrega mucha información acerca de la cinética del proceso y da luces acerca de los procesos difusivos involucrados, entrega muy poca información acerca de lo que sucede en la solución. Un modelo que permite describir este último aspecto, se basa en la identificación de un equilibrio químico entre una fase heterogénea del cobre inmerso y las especies en equilibrio presentes en la solución, de manera tal de estimar la cantidad total de iones cúpricos disueltos [62].

Cuando el cobre es sumergido en agua con pH entre 5,5 a 8, la liberación de iones cúpricos alcanza un estado estacionario y sobre el cobre se forman sales u óxidos, típicamente $Cu_2CO_3(OH)_2$ (malaquita), hidróxido cúprico $Cu(OH)_2$ y óxido cúprico

CuO (tenorita). La cantidad de cobre en solución se correlaciona con el equilibrio de solubilidad de algunas de estas sales/óxidos (equilibrio heterogéneo) y los compuestos de coordinación que puede formar el ion cúprico con las especies disueltas (especies solubles en equilibrio) [62,64,68,69]:

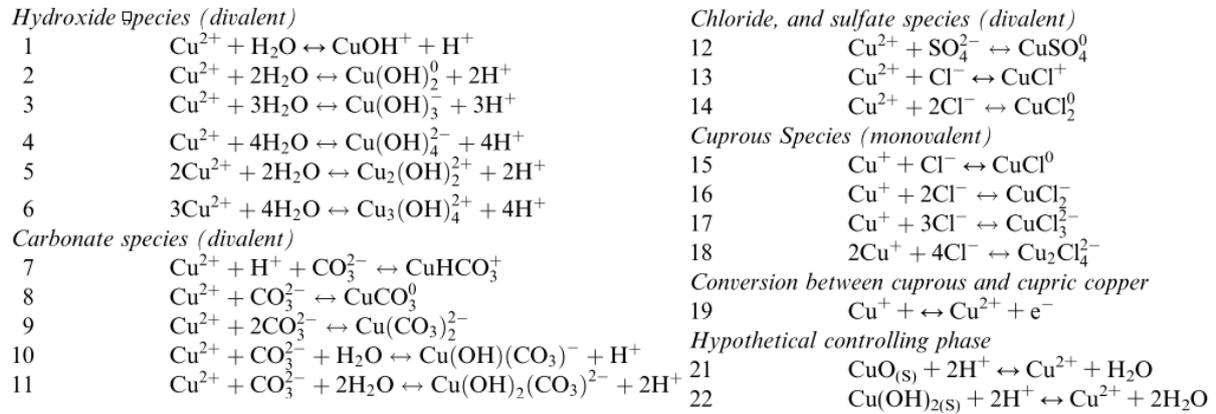


Figura 22: Reacciones de equilibrio involucradas en el modelo de liberación de cobre desarrollado en [62].

Un ejemplo de la aplicación de este modelo, es utilizada para describir la cantidad de cobre disuelto en agua potable [62]. En el modelo desarrollado, se supuso que las especies que más influyen la complejación del ión cúprico son OH^- , CO_3 , CuSO_4 según las ecuaciones 1, 2, 3, 7, 8, 9 y 11 de la Figura 22. Por otro lado, se supuso que sólo puede haber dos fases controlantes posibles para la cantidad de iones cúpricos ($[\text{Cu}^{2+}]$) en las condiciones ensayadas, cuprita e hidróxido de cobre según los equilibrios heterogéneos de solubilidad de las reacciones 21 o 22 de la Figura 22. Por lo tanto, la cantidad de cobre en solución puede ser descrita por la Ecuación 3, que es función de los compuestos de coordinación formados por el ion cúprico y la cantidad disuelta de este ión que solo depende de la fase controlante escogida.

$$[\text{Cu}]_T = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2] + [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] + [\text{CuHCO}_3^+] + [\text{CuCO}_3] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{2-}] \quad \text{Ecuación 3}$$

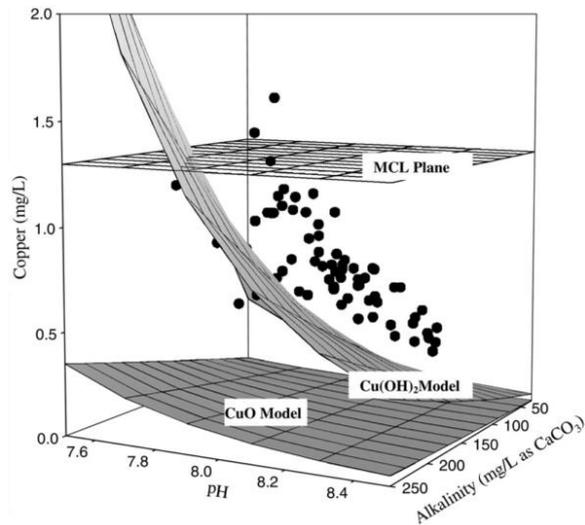


Figura 23: Modelo termodinámico de la liberación de cobre en función del pH y la alcalinidad. CuO y $Cu(OH)_2$ Model representan los modelos basados en esos compuestos como fases controlantes, MCL Plane representa el valor máximo de cobre permitido por la Agencia Medioambiental de Estados Unidos en 1991 y los círculos representan datos experimentales[62].

La Figura 23 muestra los resultados experimentales y el modelo de la Ecuación 3 que supone por separado dos fases controlantes (tenorita e hidróxido de cobre). Se ve claramente que el modelo que supone el hidróxido de cobre como fase controlante subestima ligeramente la cantidad de cobre liberado. Además, el modelo es capaz de predecir con aceptable precisión que la cantidad de cobre en solución aumenta con la disminución de pH y el aumento en la alcalinidad producto del efecto combinado del aumento que iones cúpricos libres y secuestrados por los iones carbonato [62].

Distintos modelos de fases heterogéneas y sistemas de equilibrio en solución han descrito la cuprosolvencia suponiendo como fase controlante el hidróxido de cobre [68,70,71], la tenorita [68](baja alcalinidad) y la malaquita(alta alcalinidad) [68,71], siendo la cuprosolvencia basado en el modelo con fase controlante de hidróxido de cobre dos órdenes de magnitud mayor que los modelos basados en malaquita y cuprita para un amplio rango de pH [68]. El resultado predicho por todos los modelos respecto al aumento de la cantidad de cobre disuelto con la disminución de pH y aumento de la alcalinidad son consistente con los resultados experimentales, con la salvedad que está restringido a valores de pH menores a 8,1 [72,73].

Por lo tanto, el conocimiento de la solubilidad de distintas fases heterogéneas de cobre y los equilibrios en solución que suceden productos de las distintas especies en solución, permiten identificar adecuadamente la fase controlante de la solubilidad y así entender los cambios en la solubilidad del cobre. Por ejemplo, se identificó como fases controlantes de la liberación de cobre al óxido cúprico (CuO) e hidróxido cúprico ($Cu(OH)_2$) en un pH cercano a 6,5 [67]. Esto permitió explicar que el aumento en la cantidad de carbón inorgánico disuelto, de sulfatos y ortofosfatos aumenta la cuprosolvencia. Además se encontró que al aumentar la cantidad de

carbón inorgánico disuelto, se forma una capa pasivante en forma de malaquita la que provoca una disminución en la solubilidad del cobre [72].

El efecto de la temperatura sobre la concentración del cobre ha sido escasamente estudiado y su dependencia tiene varios resultados contradictorios debido a la escasa información de las entalpías de disolución de las distintas fases controlante. Para sistemas cuya fase controlante es el hidróxido de cobre (entalpía de disolución es positiva), se encontró que una disminución en la temperatura aumenta la cantidad de cobre en solución, esto es lógico desde el punto de vista termodinámico dado que su disolución es exotérmica ($\Delta H \sim 14 \text{ kcal/mol}$) y es favorecida a temperaturas menores [72]. Resultados similares respecto al hidróxido de cobre y su efecto de la temperatura sobre la solubilidad fueron encontrados en [70]. Un efecto similar sobre la solubilidad del cobre cuando la fase controlante es la malaquita en un sistema de agua de mar se comenta en [67].

El efecto de la materia orgánica sobre la cuprosolvencia se muestra en la Figura 24. En presencia de oxígeno, el cobre metálico en agua se corroe y forma una capa sólida de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que está en equilibrio con el agua, controlando de esta manera la liberación de iones. Los iones cobre reaccionan con la materia orgánica en solución, formando compuestos solubles, complejos particulados o precipitados. Todas estas reacciones tienden a aumentar la cuprosolvencia. La interacción de la materia orgánica con la incrustación de hidróxido, interrumpe el proceso de transformación del hidróxido de cobre a tenorita, lo que ayuda a mantener alta la cuprosolvencia. Este proceso de transformación del hidróxido de cobre a tenorita, se denomina envejecimiento, por lo que a la tenorita se le denomina hidróxido de cobre envejecido. Por otro lado, los microorganismos consumen la materia orgánica para su metabolismo y desarrollo, esto provoca que el proceso de envejecimiento del hidróxido de cobre a tenorita sea más rápido, lo que disminuye la cuprosolvencia [69,74].

Finalmente, la producción de material polimérico extracelular ayuda a secuestrar iones cobre desde la solución, disminuyendo de esta manera su biodisponibilidad (Figura 24). La presencia de un biofilm en la superficie del metal puede afectar las cinéticas de las reacciones anódicas y catódicas, además de modificar la química de la capa de protectora formada sobre el cobre, produciendo aceleración o inhibición de la corrosión [61,69].

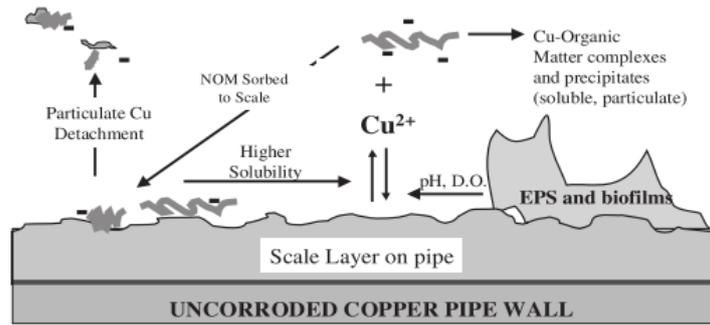


Figura 24: Mecanismo mediante el cual la materia orgánica influye la corrosión del cobre.

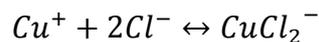
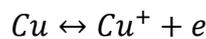
Corrosión del cobre en agua de mar

Una de las características más notables del agua de mar, es la presencia de distintos iones. Uno de los más importantes es el ión cloruro, el ión halógeno más agresivo [60]. La reacción del ión cloruro con el cobre es generalmente pensada como reversible y es universalmente aceptada que su velocidad es controlada por la transferencia de carga y masa cerca del potencial de corrosión. Los principales modelos difieren en la identidad de la reacción inicial de electro-disolución, siendo tres casos los posibles para la reacción anódica [75]:

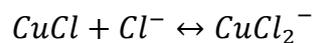
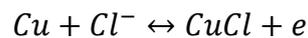
Caso 1



Caso 2



Caso 3



Como se puede observar, existe transferencia de electrones y generación de especie ($CuCl_2^-$) responsables de la transferencia de masa dentro de la reacción. También es importante mencionar que la disolución anódica no depende del pH para sistemas salobres, dado que no se generan ni se requieren iones H^+ o OH^- para las reacciones involucradas cerca de la zona del potencial de corrosión [75]. Así, la diferencia en el comportamiento del cobre en agua de mar se debe a la presencia del ión cloruro que acelera la reacción anódica.

La presencia de múltiples especies en el agua de mar no solo influye en la cinética de la reacción anódica, sino también en la solubilidad del cobre, debido a la presencia de posibles ligandos que puedan formar compuestos de coordinación con el ion cúprico. Así, la cuprosolvencia en agua de mar aumenta con la disminución de

pH y con la presencia de complejos de cobre como el $Cu(OH)_2$ que es responsable de complejar la mayor proporción de iones cúpricos (Figura 25) [76,77].

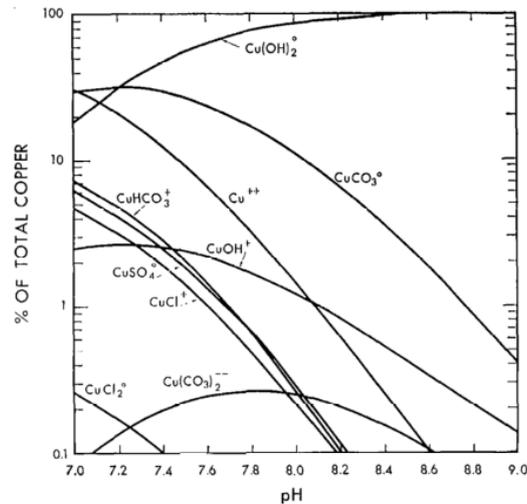


Figura 25: Distribución de especies de cobre en agua de mar típica a 25°C en función del pH [77].

Como es de esperar, la cuantificación del cobre disuelto junto con su especiación es de vital importancia para entender su biodisponibilidad. Prueba de esto, es la existencia de una gran cantidad de artículos que cuantifican la cantidad de cobre libre [78–82] y la capacidad de complejación de distintos ligandos [83–86], de manera tal de tener una idea exacta del peligro que podría presentar el cobre en ambientes determinados.

1.3.5 Nano y micro partículas de cobre

Las nanopartículas pueden ser definidas como partículas cuyo diámetro es menor a 100 nm y son un heterogéneo grupo de materiales con diferentes características y propiedades fisicoquímicas. Dada la definición anterior, el tamaño es decisivo para muchas de sus propiedades, incluyendo su reactividad superficial y toxicidad. Partículas más pequeñas tienen una mayor relación área-volumen. Esta propiedad pueden afectar su toxicidad, modificando la manera en que las células las captan o la manera en que estas se corroen [87,88].

Las partículas de cobre tanto de tamaño nanométrico como micrométrico, están compuestas de un recubrimiento estratificado formado por un núcleo de cobre envuelto por dos capas de óxido de cobre, una interior de Cu_2O y otra exterior CuO (Figura 26) [75,88]. En algunos casos las partículas de cobre pueden estar envueltas exclusivamente de CuO o Cu_2O , dependiendo de su síntesis e historial pasado [89].

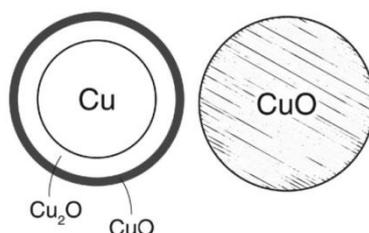


Figura 26: Ilustración de la composición interior y superficial de una partícula de cobre [88].

A pesar de que las micropartículas y nanopartículas tienen composiciones similares sus comportamientos corrosivos son muy diferentes. Por ejemplo, la corrosión por liberación de iones cúpricos muestra las siguientes particularidades [89]: el cociente de transformación (cantidad de partículas que se encuentra en forma de cobre disuelto) de las micropartículas aumenta lentamente con el aumento del tiempo de inmersión hasta alcanzar un máximo donde el cociente se estabiliza; en cambio el cociente de transformación de las nanopartículas aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo, donde este disminuye lentamente hasta estabilizarse en un valor menor a las micropartículas (Figura 27). La diferencia en el comportamiento según el estudio se debe a la mayor área superficial específica (m^2/g) y energía superficial de las nanopartículas.

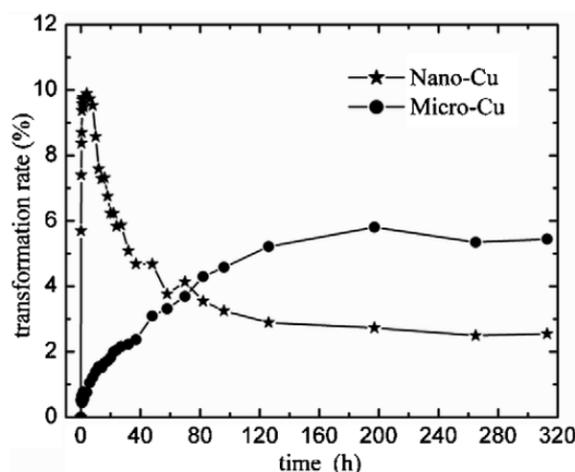


Figura 27: Cambio del cociente de transformación (transformation rate) de 12 mg de nano o micro partículas de cobre en función del tiempo de inmersión en agua destilada. “Transformation rate” es la cantidad de partículas añadidas que se encuentra en forma de cobre disuelto: $\frac{\text{cobre disuelto}}{\text{cobre añadido}} \cdot 100$ (%) [89].

El comportamiento corrosivo de las micro y nano partículas es fuertemente dependiente del medio en que estas son suspendidas: Por ejemplo, se encontró que si 2 mg de partículas son suspendidas en 500 ml de una solución simulada de útero, el cociente de transformación de las nano partículas alcanza cerca de un 98% y el de las micropartículas alcanza cerca del 59% después de 180 horas de inmersión, según los autores este comportamiento no solo es debido a la diferencia en tamaño, sino también a la presencia de proteínas, cloruro, carbonatos y bicarbonatos que pueden formar distintas especies sobre las partículas condicionando su

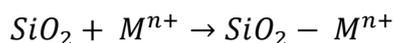
comportamiento en el tiempo [90]. Dentro de la misma línea, se midió la cantidad de cobre soluble liberado desde $80 \mu\text{g}/\text{ml}$ de partículas en dos medios solventes diferentes PBS(un medio con un pH similar a la sangre) y DMEM+ (medio de cultivo rico en azúcares), encontrando que cociente de transformación en el primer medio de inmersión para las micropartículas es mayor que la nanopartículas independiente del tiempo de inmersión ensayado (4 o 18 horas), en cambio para el segundo cociente de transformación es mayor para las nanopartículas para 4 horas de tiempo de inmersión [88].

La mayor cantidad de iones cúpricos liberados desde las nanopartículas de cobre explica su mayor toxicidad comparadas con las micropartículas, debido a su ultra alta reactividad química(mayor relación área/volumen) [91–93].Sin embargo, se argumenta que podría deberse a la combinación de tres fenómenos: iones cúpricos lixiviados; niveles altos de cobre mantenidos por las nanopartículas y partículas que penetran a través de las membranas celulares liberando los iones dentro de las bacterias [94]. Así, la hipótesis de la mayor liberación de iones cúpricos de las nanopartículas debe ser considerada cuidadosamente, por ejemplo: se encontró que la magnitud del efecto tóxico de nanopartículas no puede ser atribuido exclusivamente a la cantidad de iones lixiviados, sino también al tamaño de las partículas [88]; y la toxicidad depende de la fuente de los iones cúprico, cuando el cobre disuelto proviene de sales de cobre (sulfato y nitrato de cobre) los iones cúpricos producen citólisis de las bacterias, en cambio cuando el cobre disuelto proviene de las partículas de óxido de cobre, estas producen un aumento del estrés oxidativo de las bacterias [87].

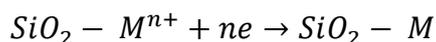
1.3.6 Partículas de cobre soportadas en sílice

El nombre de sílice contempla un gran número de productos con fórmula general SiO_2 o $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2$, pudiendo tener una estructura cristalina u amorfa. Dependiendo de su aplicación, sus características deseables son la porosidad, superficie activa, dureza, tamaño de partícula y comportamiento reológico [95]. Las nanopartículas metálicas son sintetizadas en forma pura o como compósitos formados por el metal y una matriz. Las esferas de sílice son un substrato conveniente para la deposición de metales, debido a su gran resistencia química y gran superficie activa. Nanopartículas metálicas pueden obtener mejoras en su estabilidad química y dispersión, a través de la deposición sobre sílice [96–103].

En la literatura existen una gran cantidad de metodologías para obtener partículas metálicas soportadas sobre sílice, teniendo la mayoría de estas metodologías elementos comunes que incluyen la deposición de los metales sobre la superficie de la sílice en un estado de oxidación positivo M^{n+} (Reacción 7, precipitación y intercambio iónico) y su posterior reducción química o térmica (Reacción 8). Dentro de estas metodologías, los mejores candidatos para ser sometidas a escalamiento industrial son adhesión química de los iones metálicos(impregnación) o la precipitación de sus sales sobre la superficie de la sílice [96–103].



Reacción 7



Reacción 8

Se han sometido a un pre-tratamiento partículas de sílice para incorporar grupos reactivos amino o mercapto, aumentando la impregnación de iones platas y obteniendo nanocompósitos de sílice-plata dispersos y con buenos porcentaje de incorporación [96,97]. Por otro lado, se encapsularon nanopartículas de plata en sílice, lo que provocó un mejor control de la liberación de iones plata, consiguiendo una actividad antimicrobial sostenida en el tiempo. Así los compósitos sílice-plata tienen propiedades sobresalientes desde el punto de vista biocida [98].

Nanocompósitos de cobre-sílice han sido fabricados por la metodología de impregnación [99] y precipitación [100], consiguiendo mejoras en los procedimientos añadiendo distintos aditivos como ácidos grasos y urea. Se han comparado las metodologías de impregnación y precipitación, encontrando que la metodología de precipitación da como resultado nanopartículas de cobre más pequeñas y con menor aglomeración [101]. Finalmente, se modificó el proceso de precipitación anteriormente mencionado utilizando una base débil (amoniac) y se encontró que el proceso de reducción térmica no es necesario para formar nanopartículas de cobre sobre la superficie de la sílice, la naturaleza química o estado de oxidación de estas partículas de cobre sobre las partículas de óxido de silicio, no fue establecida con claridad [102,103].

El posible mecanismo de formación de la nanopartículas de cobre sobre las partículas de óxido de silicio, utilizando una base débil se puede ver en el esquema de la Figura 28 [102,103]. La base ayuda a desprotonar la superficie de la sílice, para producir un ataque electrofílico posterior de los iones cúpricos disueltos para formar el nano-compuesto. Se encontró que los nano-compuesto sintetizados por esta metodología tienen mejores propiedades antimicrobiales que los compuestos que son fabricados sin la adición de la base débil.

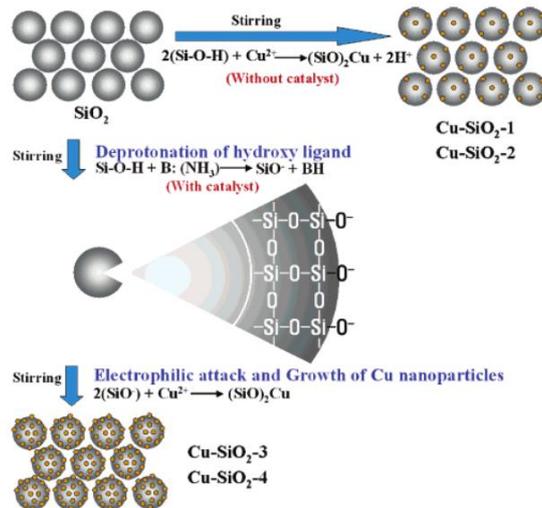
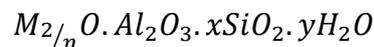


Figura 28: Esquema de la formación de nanopartículas de cobre sobre partículas de sílice cristalina. El estado de oxidación de estas partículas de cobre no fue establecido con claridad [102].

1.3.7 Partículas de cobre soportadas en Zeolita

Las zeolitas son aluminosilicatos cuya estructura tetraédrica permite el intercambio de iones y la deshidratación reversible. Estructuralmente están basados en una red tridimensional infinita de AlO_4 y SiO_4 , unidos entre sí por compartir todos sus oxígenos. Pueden ser representados por la siguiente fórmula empírica, donde x es generalmente mayor que 2 si AlO_4 está unido al tetraedro de SiO_4 y n es la valencia del catión. Esta estructura contiene canales e interconexiones que son ocupados por cationes y moléculas de agua [104].



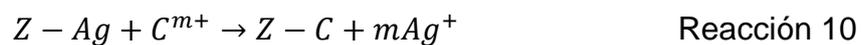
En algunas zeolitas, el agua inter-cristalina es removida continua y reversiblemente junto al intercambio dinámico de cationes. En cambio, en otras zeolitas el intercambio iónico y de agua puede producir cambios estructurales. En zeolitas sintéticas, los cationes de aluminio pueden ser sustituidos por iones de Galio y los iones de silicio por iones de Germanio o Fósforo. Para que la zeolita pueda ser utilizada como tamiz molecular, la estructura de la zeolita debe permanecer intacta después de la deshidratación [104].

Nanopartículas de cobre (metálico, óxidos u sales) han sido depositadas sobre partículas de zeolitas para potenciar sus propiedades catalíticas. El proceso usual para fabricar estos nanocompuestos comienza con la introducción de cationes metálicos en la zeolita, para someter el soporte a calcinación bajo atmósfera reductora, oxidante o inerte donde se obtiene el compuesto. La etapa de introducción de cationes en la zeolita es de vital importancia para obtener compuestos con buenas propiedades y se realiza contactando la zeolita con una solución de una sal de cobre, intercambiándose de esta manera los iones cobre de la solución con algunos iones presentes en la estructura de la zeolita. El ión cúprico, es preferentemente intercambiado con los iones sodio presente en la zeolita, por lo que muchas veces la zeolita antes de ser contactada con la solución de cobre, es

sometida a un pre-tratamiento en donde se aumenta la cantidad de sodio que puede intercambiarse. Así un aumento en la cantidad de sitios intercambiables se correlaciona con una mayor cantidad de cobre presente en el nanocompósitos y una mejora de la actividad catalítica de las partículas [105–110]. Por otro lado, se encontró que la adición de amoníaco en la síntesis de nanocompósitos de cobre-zeolita mejora su actividad catalítica. Los iones cúpricos forman compuestos de coordinación con el amoníaco, intercambiándose de forma independientemente a ion cúprico, lo que aumenta su contenido de cobre y por ende su actividad catalítica posterior [111].

Iones metálicos con propiedades antimicrobiales como Ag^+ y Cu^{2+} son cargados en una matriz cerámica como la zeolita, para fabricar compuestos antimicrobiales con precios competitivos. Al igual que el primer paso de la síntesis para aplicaciones catalíticas, la zeolita como agente antimicrobial es comúnmente sometida a un pre-tratamiento con una solución con ión sodio, para someterla posteriormente a intercambio iónico con soluciones de los iones metálicos biocida (Reacción 9) [112–118].

La actividad antimicrobial de la zeolita intercambiada con plata aumenta con el tiempo de contacto y la cantidad de plata cargada inicialmente [117]. Además, es prolongada en el tiempo debido a la lenta liberación de los iones [115]. La cantidad de Ag^+ liberado depende de los cationes presentes en la solución (Reacción 10). Por lo tanto, la actividad antimicrobial prolongada de la zeolita intercambiada se produce en soluciones con baja fuerza iónica [113,117].



Finalmente, fue comparada la remoción de bacterias en un sistema continuo de tratamiento de agua que utiliza zeolitas intercambiadas con distintos metales pesados (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+}), encontrando que la zeolita intercambiada con cobre es la que tiene mejores resultado [116].

1.3.7 Partículas de cobre soportadas en nanotubos de Carbono

Un nanotubo de carbono es una red hexagonal de átomos de carbón enrollados cilíndricamente (Figura 29). Aunque tiene una composición química similar al grafito, son altamente isotropos, lo que les confiere sus propiedades únicas respecto a los otros alótropos del carbón. Existen dos tipos principales de nanotubos: nanotubos de pared simple, cilindro individual de 1-2 nm de diámetro; y nanotubos de multipared, agrupación de varios cilindros de grafeno concéntricos. Las moléculas que integran los nanotubos de carbono tienen gran estabilidad química y térmica debido a los enlaces covalentes con hibridación sp^2 , que gracias a su conjugación les confieren interesantes propiedades eléctricas [119,120].

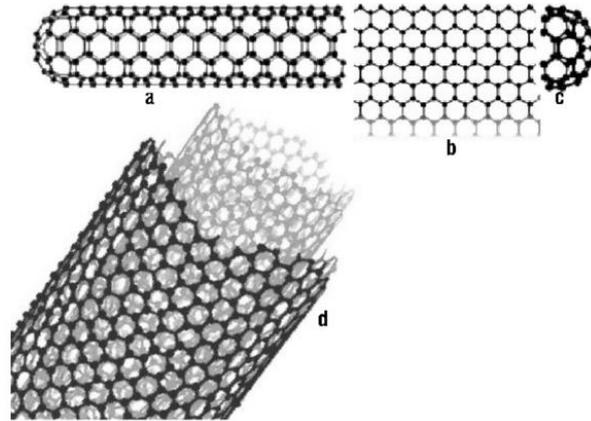


Figura 29: Esquema de un nanotubo de carbono de pared simple a), lámina de grafito b), tapa extrema semiesférica y nanotubo de carbono multipared d). Los círculos sólidos en cada figura representan los átomos de carbón [119].

Los nanotubos de carbono han sido utilizados como soporte para la deposición de nanopartículas de cobre, siendo la metodología impregnación con sales por inmersión la más común, la que consiste principalmente de 3 etapas secuenciales [121–126]:

1.- Activación: Los nanotubos de carbón son insolubles en la mayoría de los solventes debido a su baja reactividad química, lo que dificulta su manipulación y aplicación. El sistema aromático de los nanotubos de carbono puede ser roto por la aplicación de reactivos oxidantes, como HNO_3 o la mezcla H_2SO_4/HNO_3 , funcionalizándolos con grupos hidroxilo, carboxilo o carbonilo que son necesarios para anclar los iones metálicos. Así, la primera etapa consiste en la oxidación del nanotubos de carbono por ácidos [123].

2.- Impregnación con cobre: Los nanotubos junto a un compuesto de cobre (nitrato de cobre, acetato de cobre o fenilacetaldehído de cobre I) son agitados en xileno, agua o etanol entre 2 y 48 horas. La mezcla es filtrada, lavada y secada. Para mejorar la impregnación de cobre sobre los nanotubos, se ocupan agentes como el amoníaco o el ácido tartárico.

3.- Reducción: Los nanotubos impregnados con cobre son sometidos a reducción térmica o química. La reducción térmica se realiza entre 150 y 700°C en atmosfera inerte o reductora. La reducción química se lleva a cabo *in situ* añadiendo un agente reductor como el formaldehído.

Como es de esperar, cada uno de los pasos anteriores tienen un efecto importante en la composición química, adherencia, dispersión y tamaño de partículas encontrado. Por ejemplo si el paso 1 no es realizado, las partículas que están soportadas en los nanotubos pueden desprenderse por sonicación [121], si el paso 2 se realiza durante mayor tiempo se podrían obtener partículas de homogéneamente distribuidas en el nanotubo y respecto al paso 3, con el aumento en la temperatura de calcinación se obtienen especies de cobre con número de oxidación menor [126].

1.4 Polímeros y compósitos poliméricos

1.4.1 Generalidades

Un polímero es una molécula de un peso molecular alto (desde miles a millones de gramos por mol), formado por monómeros o unidades simples repetidas [44]. Desde la segunda guerra mundial, el volumen de producción de polímeros se ha incrementado en un factor de 50 alcanzando un valor de 120 millones de toneladas anuales, llegando a un valor per cápita de 20 kg anuales el año 2000, por estas razones se les considera el material del siglo 20 (Figura 30). En términos de producción volumétrica, supera al acero y al hierro.

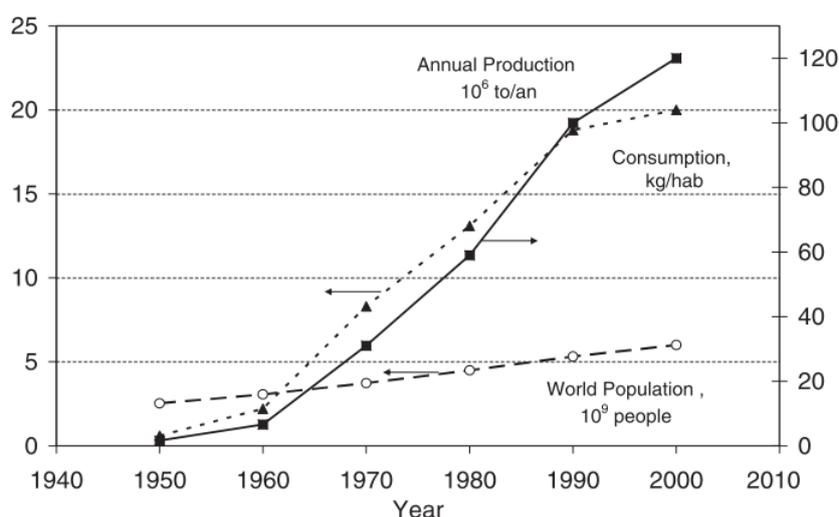


Figura 30: Producción de polímero y evolución de la población desde 1940 [127].

El enorme crecimiento de los materiales polímeros, se deben a que son materiales ligeros, actúan como aislantes eléctricos y térmicos y cubren un amplio rango de propiedades, desde materiales suaves para empaques hasta fibras resistentes como el acero, por lo que son usados en distintas áreas (Figura 31) [127]. Su mercado puede ser dividido en dos grupos dependiendo de su plasticidad frente a la temperatura en termoplásticos y termoestables.

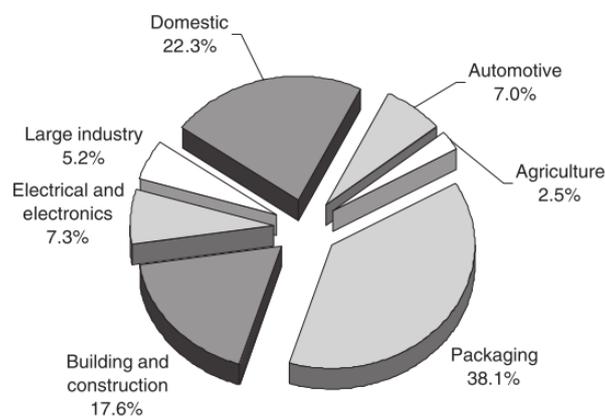


Figura 31: Consumo de plástico por área en Europa Occidental en el año 2002 [127].

Los termoplásticos más destacados son el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS y EPS), poli (cloruro de vinilo) (PVC), poliamida (PA), polimetilmetacrilato (PMMA) y copolímeros de estireno (ABS, SAN). En la Figura 32 se muestra que no solo son usados en aplicaciones típicas como embalajes y partes de automóviles, sino también en aplicaciones especializadas como fibras textiles y recubrimientos. En Europa Occidental su consumo alcanzó 37,4 millones de toneladas en 2002 [127].

<i>Thermoplastic</i>	<i>Market [10³ tonnes]</i>	<i>Applications</i>
LDPE	7935	pallet and agricultural film, bags, toys, coatings, containers, pipes
PP	7803	film, battery cases, microwave-proof containers, crates, automotive parts, electrical components
PVC	5792	window frames, pipes, flooring, wallpaper, bottles, cling film, toys, guttering, cable insulation, credit cards, medical products
HDPE	5269	containers, toys, housewares, industrial wrappings and films, pipes
PET	3234	bottles, textile fibers, film food packaging
PS/EPS	3279	electrical appliances, thermal insulation, tape cassettes, cups and plates, toys
PA	1399	film for food packaging (oil, cheese, "boil-in-bag"), high-temperature engineering applications, textile fibers
ABS/SAN	788	general appliance moldings
PMMA	317	transparent all-weather sheet, electrical insulators, bathroom units, automotive parts

Figura 32: Aplicaciones y participación en el mercado de Europa occidental de los termoplásticos más importantes en el año 2002 [127].

Los termoestables más importantes son las resinas epóxicas, fenólicas y poliuretanos (PU). En la Figura 33, se muestra que un tercio de su mercado se encuentra en productos de especialidad. Su consumo en Europa Occidental fue de 10,4 millones de toneladas en 2002 [127].

<i>Thermoset</i>	<i>Market [10³ tonnes]</i>	<i>Applications</i>
PU	3089	coatings, finishes, cushions, mattresses, vehicle seats
Phenolics	912	general appliance moldings, adhesives, appliances, automotive parts, electrical components
Epoxy resins	420	adhesives, automotive components, E&E components, sports equipment, boats

Figura 33: Aplicaciones y participación en el mercado de Europa occidental de los termoestables más importantes [127].

Finalmente, los polímeros sintéticos también son clasificados según su mecanismo de síntesis en polímeros por adición y condensación. Así, el polietileno y polipropileno se obtienen por la adición de monómeros de etileno y propileno respectivamente y el nylon (poliamida) se produce por la condensación de moléculas de hexametildiamina y ácido adípico [44].

Polietileno

Los polietilenos son las poliolefinas con el mayor tonelaje de producción. La microestructura de los principales tipos de polietilenos se muestra en la Figura 34, donde se distingue que son polímeros con una polaridad extremadamente baja [127]:

El polietileno de baja densidad (LDPE), es usado principalmente como films debido a su plasticidad, transparencia y dureza. Estas propiedades se deben a que las ramificaciones presentes en su estructura disminuyen su cristalinidad y densidad.

El polietileno de alta densidad (HDPE), tienen una rigidez superior al LDPE, por lo que puede ser utilizado para aplicaciones estructurales. Esta propiedad se debe a su bajo grado de ramificación.

El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), tiene una rigidez, densidad y cristalinidad menor que el HDPE y es usado principalmente como film, compartiendo el mercado con el LDPE. Sus propiedades se deben a su nivel de ramificación menor al LDPE, lo que le confiere un grado de cristalinidad y rigidez mayor.

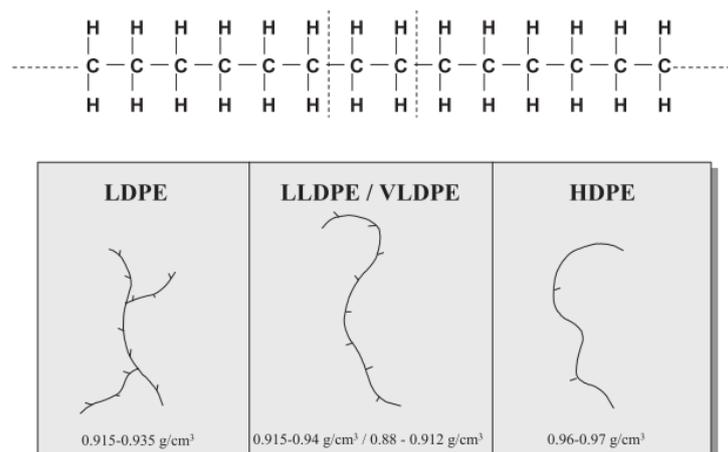


Figura 34: Microestructura del polietileno con distinto grado de ramificación junto con su rango de densidades asociados [127].

Polipropileno

Es la segunda poliolefina de mayor importancia y al igual que el polietileno tiene características apolares. La Figura 35 muestra las distintas microestructuras del polipropileno las cuales dependen de su tacticidad [127]. El polipropileno isotáctico es el estereoisómero del polipropileno líder del mercado. Es altamente cristalino y tiene una temperatura de fusión alta, es ideal para aplicaciones de moldeo por inyección y extrusión debido a su excelente rigidez, tenacidad y resistencia térmica. La alta cristalinidad de este estereoisómero se debe a su estructura ordenada que permite mayores grados de cristalización respecto a polímero con una tacticidad menos regular, como los polipropilenos atácticos.

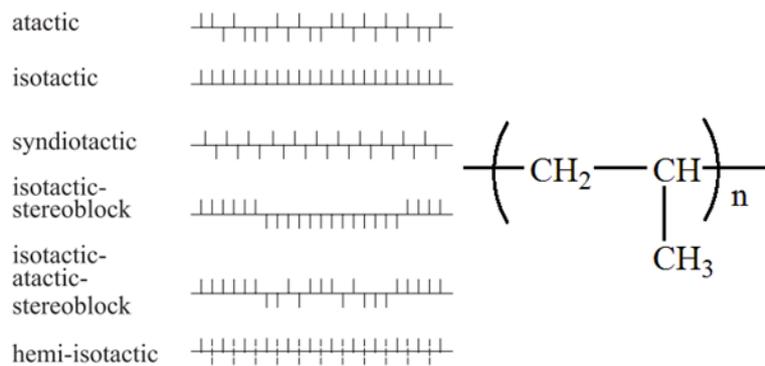


Figura 35: Microestructura del polipropileno [127].

Poliamida

Son fuertes, tenaces, con gran resistencia a la fractura, poseen excelentes propiedades de baja fricción y buenas resistividades eléctricas. Son comúnmente usados en fibras textiles, films y aplicaciones de ingeniería a alta temperatura. Son polímeros polares (Figura 36) capaces de absorber humedad, característica que debe ser considerada en el diseño de sus aplicaciones [128].

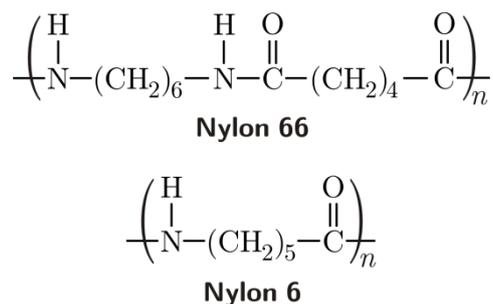


Figura 36: Estructura química de las poliamidas más comunes.

1.4.2 Nanocompuestos poliméricos

Los compósitos poliméricos son mezclas de polímeros con rellenos orgánicos e inorgánicos con cierta geometría (fibras, escamas, esferas, particulados). El uso de rellenos con al menos una dimensión en el rango nanométrico (nanopartículas) producen nanocompuestos. Tres tipos de rellenos pueden ser distinguidos dependiendo de la cantidad de dimensiones en el rango nanométrico [129,130]:

Nanopartículas isodimensionales, como nanoesferas de sílice o nanoclusters semiconductores, tienen tres dimensiones nanométrica;

Nanotubos o fibras son estructuras elongadas en que dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es mayor;

Cuando solo una dimensión está en la escala nanométrica son conocidos como nanocompuestos poliméricos de laminas cristalinas, casi exclusivamente son obtenidos por intercalación de polímeros dentro de las láminas cristalinas.

En un nanocompósito polimérico, una dispersión uniforme del relleno aumenta el área interfacial entre partículas y matriz polimérica, lo que provoca que la probabilidad de que estas áreas se solapen sea mayor, así la formación de una red interconectada entre las partículas es más probable. La formación de esta red interconectada altera de forma notable las propiedades del conjunto, exhibiendo propiedades mecánicas y de barrera destacadas [129].

Existen 3 tipos de estrategias diferentes para preparar nanocompuestos [131–136]:

Mezclado en solución:

La dispersión de las nanopartículas se lleva a cabo en una solución de polímero, seguida de la evaporación del solvente o la precipitación del polímero. La principal limitación de esta técnica es la necesidad de grandes cantidades de solventes orgánicos junto con la baja solubilidad de los polímeros en los solventes usuales. Frecuentemente da como resultado compósitos con pobres grados de dispersión.

Polimerización in situ:

Las nanopartículas son suspendidas dentro del monómero líquido o una solución del mismo, normalmente la polimerización ocurre entre las partículas. Permite obtener nanocompuestos con buenos grados de dispersión en polímeros apolares como las poliolefinas.

Mezclado en fundido:

Este método involucra el calentamiento, estático o bajo esfuerzos de corte, de una mezcla de polímero y nanopartículas por encima del punto de ablandamiento de polímero. Este método tiene grandes ventajas respecto a la polimerización *in situ* y el mezclado en solución. Primero, es amable ambientalmente debido a la ausencia de del uso de solventes orgánicos. Segundo, es compatible con los actuales procesos industriales, como extrusión e inyección. El mezclado en fundido permite el uso de polímeros que no pueden ser utilizados en las dos metodologías anteriores como nylon-6, polisiloxano e incluso poliestireno.

1.4.3 Nanocompuestos basados en partículas metálicas con propiedades antimicrobiales

Los agentes antimicrobiales han sido comercialmente aplicados en drogas, pesticidas, artículos de uso doméstico, textiles, implantes quirúrgicos y otros artículos biomédicos. La plata es bien conocida por ser tóxica para un amplio rango de microorganismos, es estable a altas temperaturas y tiene baja volatilidad, por lo tanto es el metal más utilizado en aplicaciones antimicrobiales. La plata en forma de zeolita intercambiada es su forma comercial más exitosa, usada como aditivo en polietileno, polipropileno, nylon y butadieno estireno en un porcentaje entre 1-3% en peso [129,134,135,137,138].

La actividad antimicrobial del cobre y plata se cree que se basa en la unión de sus iones metálicos en varios componentes macromoleculares como proteínas y ácidos nucleícos, causando su ruptura y deformación. El mecanismo antimicrobial de las nanopartículas no es bien comprendido, pero se proponen tres mecanismos

posibles: I) Liberación gradual de iones plata, seguida de la interrupción de la producción de ATP; II) daño directo de las membranas celulares y III) nanopartículas y iones de plata generan especies reactivas de oxígeno. Así, el conocimiento de la liberación de iones es una condición necesaria para el diseño de materiales compuestos de polímero/partículas metálica [130,135,138–141].

La liberación de iones desde compósitos poliméricos con partículas metálicas en agua están compuestos por tres procesos elementales: Difusión de agua dentro del compósito (hidratación y plastificación de la matriz polimérica); reacción del agua con las partículas metálica para producir iones; y migración de los iones producidos a través del compósito hacia la solución. Estos procesos de difusión suceden en la porción interconectada amorfa del polímero [136,138,140–143].

Compósitos poliméricos con partículas de plata con acción antimicrobial

Hidratación y carga de relleno del compósito

La liberación de iones plata desde compósitos de poliamida/Ag (Figura 37 a) y su hidratación en el mismo periodo de tiempo fue estudiada (Figura 37b) [142]. Se encontró que su liberación aumenta con el tiempo de inmersión y la carga de partículas. Los iones de plata son producidos por la oxidación en medio acuoso de las partículas de plata embebidas en el compósito, como la velocidad de hidratación de la matriz polimérica (Figura 37b) durante ese mismo periodo de tiempo es despreciable, esta es la etapa limitante en su en el proceso de liberación de iones plata [138]. Así, el agua que hidrata los compósitos con mayores cargas de plata, está en contacto con una mayor cantidad de metal posible de ser lixiviada, causando mayores niveles de liberación. Por otro lado, la velocidad de hidratación de los compósito disminuye con el tiempo de inmersión, alcanzando un nivel estable después de 12 días (Figura 37b).

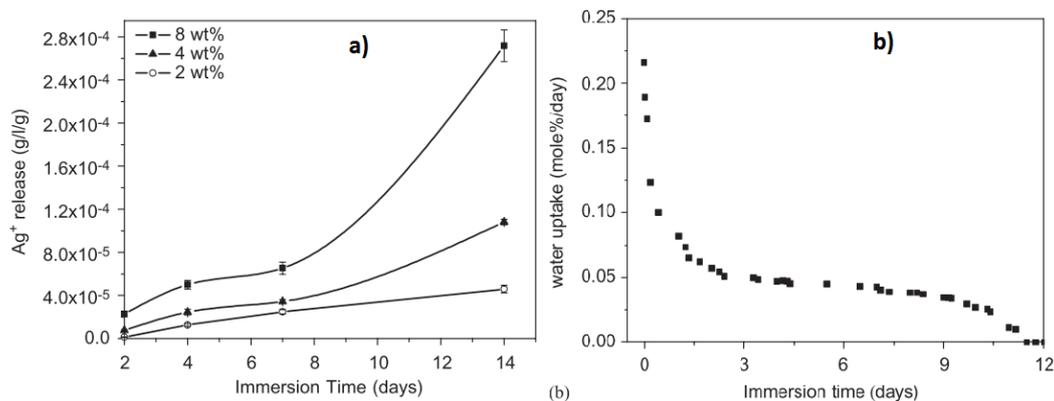


Figura 37: a) Liberación de iones plata como función del tiempo de inmersión para compósitos de poliamida/Ag con distinta carga en peso; b) velocidad de hidratación en función del tiempo de para un compósitos poliamida/Ag [142].

Polaridad y cristalinidad

Para comprender el rol de la polaridad y cristalinidad de la matriz polimérica en los compósitos, se comparó la liberación de iones plata desde compósitos de poliamida y polipropileno con un tratamiento de enfriamiento rápido (Quenched) [143]. La liberación de iones plata disminuye con la cristalinidad y aumenta con la polaridad y el tiempo de inmersión (Figura 38). La cristalinidad del polipropileno disminuye con el tratamiento Quenched, provocando un aumento en la proporción de la fase amorfa involucrada en los procesos de captación de agua. Así el compósito con menor cristalinidad es capaz de captar mayor cantidad de agua lo que causa mayores niveles de liberación. Por otro lado, la mayor polaridad de la poliamida respecto al polipropileno, provoca que una mayor cantidad de agua pueda ser ubicada entre sus cadenas poliméricas, causando mayores niveles de captación de agua y así su liberación. Finalmente, el aumento de la liberación con el tiempo de inmersión se debe al progreso temporal del proceso de hidratación.

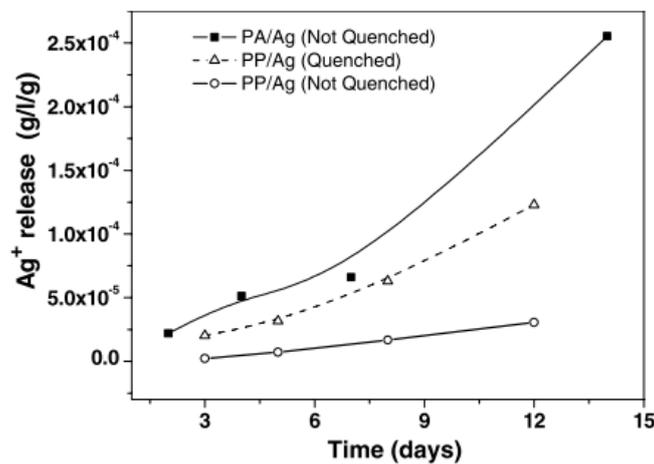


Figura 38: Liberación de Ag^+ como función del tiempo de inmersión para varios compósitos con un 8% en peso de partículas de plata. Quenched se refiere a un tratamiento de enfriamiento lento que disminuye la cristalinidad.

Tamaño de partícula embebida

La liberación de iones plata desde nano y micro compósitos de poliamida/Ag es comparada [139], encontrando que la disminución del tamaño de las partículas provoca un aumento de la liberación de plata: nanocompósitos con una carga de 0,025% w.t liberan una cantidad equivalente a microcompósitos de carga 1,9% w.t (Figura 39). Según los autores, la mayor relación entre área y volumen de las nanopartículas favorece la generación de iones desde los nanocompósitos.

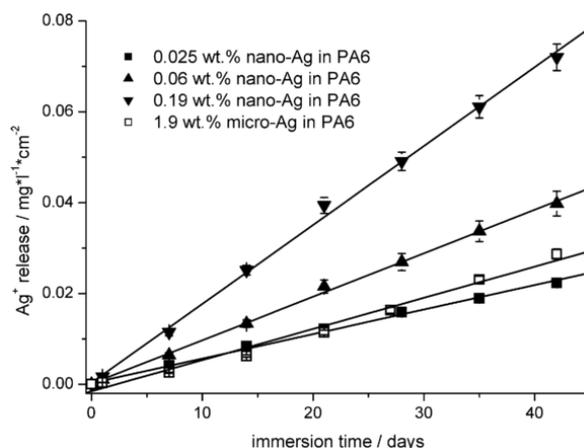


Figura 39: Liberación de iones plata desde compósitos de poliamida 6/Ag en función del tiempo de inmersión en agua destilada [139].

Antes de entrar en detalle en la acción antimicrobial o antifouling del cobre, se debe entender su potencialidad como agente biocida comparándolo con compósitos de características similares pero basados en plata. La liberación de iones y la acción antimicrobial de nanocompósitos de polietileno de plata y cobre fue comparada (Figura 40) [140].

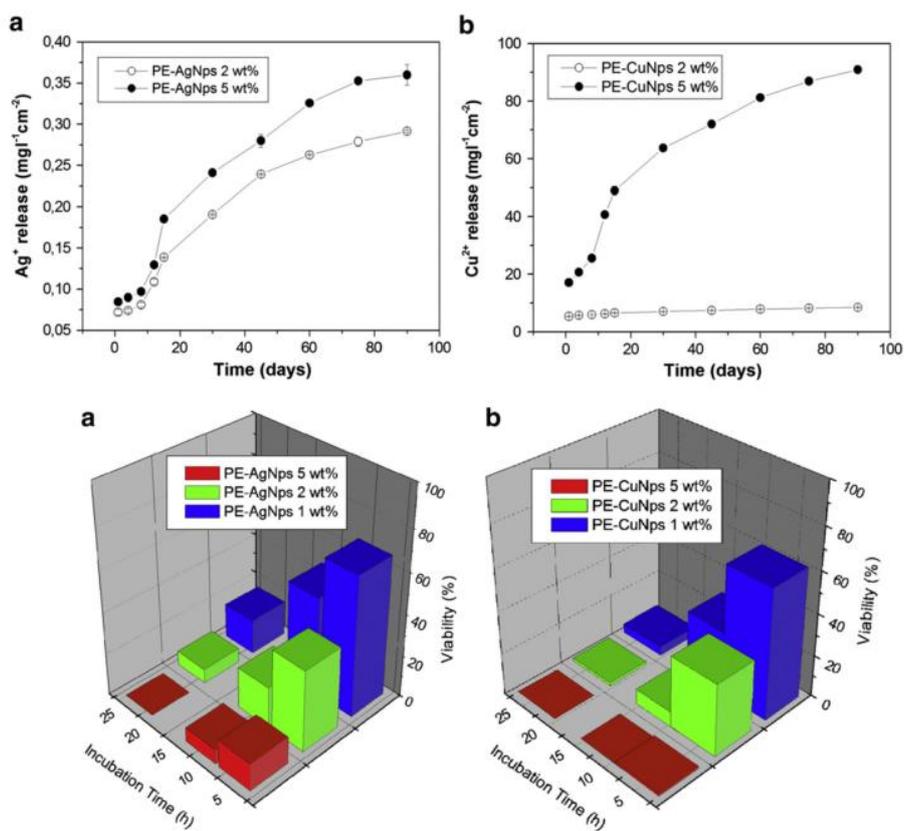


Figura 40: a) Liberación de iones Ag^+ y acción antimicrobial de los nanocompósitos polietileno/Ag contra *Listeria monocytogenes*; b) Liberación de iones Cu^{2+} y acción antimicrobial de los nanocompósitos polietileno/Ag contra *Listeria monocytogenes* [140].

La liberación de ambos iones tiene un comportamiento muy similar (Figura 40): la liberación aumenta con el tiempo de inmersión alcanzando un nivel asintótico el día

de inmersión 20. Los nanocompósitos de cobre liberan 253 veces más que los nanocompósitos de plata, debido a la mayor susceptibilidad a la oxidación del cobre.

La acción antimicrobial de ambos compósitos disminuye con el incremento en la carga de partículas y aumenta con el tiempo de incubación. A pesar de que los compósitos de cobre tienen una acción antimicrobial más marcada, compósitos de plata son más eficientes, consiguiendo viabilidades similares al cobre con menores cantidades de iones liberadas: en 24 horas incubación y 5% w.t en carga de partículas, la cantidad de iones liberados por los nanocompósitos de plata fueron 0,085 y 17,28 $mg/l \cdot cm^2$ respectivamente.

Compósitos poliméricos con partículas de cobre con acción antimicrobial/antifouling

La similitud en las curvas de liberación de iones metálicos entre nanocompósitos de plata y cobre (Figura 40), permite sospechar que los mismos fenómenos producen la liberación de los iones. Como se describió para la plata, el fenómeno de hidratación es el fenómeno fisicoquímico que determina la liberación desde los compósitos. Para el caso de los compósitos de cobre, su importancia fue reportada en una solución intrauterina [144,145]. En estos trabajos, se argumenta que las reacciones Reacción 11 y Reacción 12 son las generadoras de iones cúpricos, debido a que ambas tienen como reactante el agua, el fenómeno de hidratación es el responsable de la liberación de los iones cúpricos.

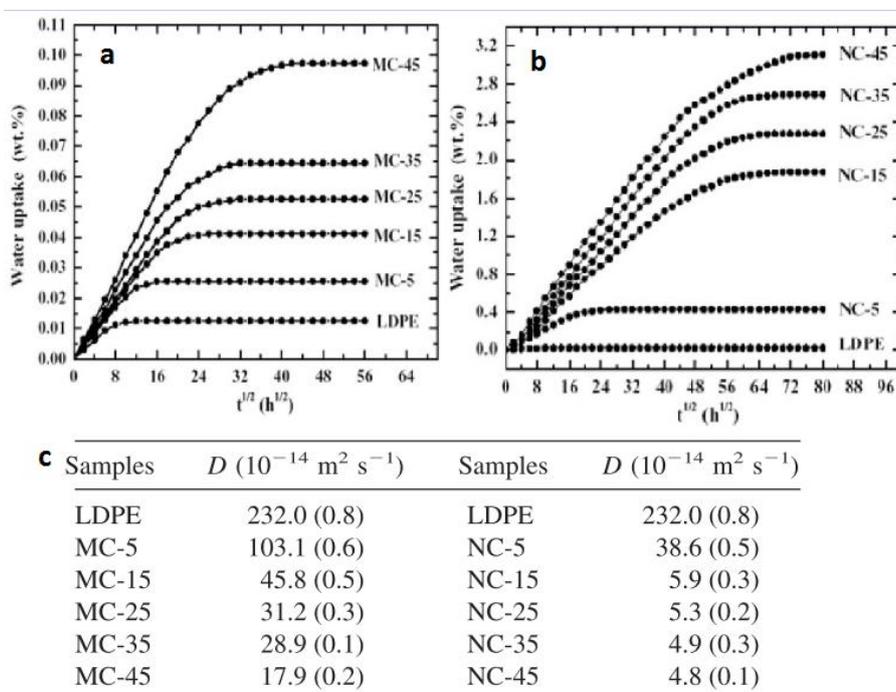
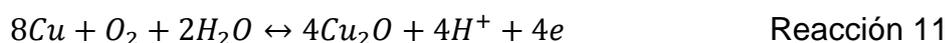


Figura 41: Captación de agua desde polietileno de baja densidad LDPE, a) microcompósitos LDPE/Cu(5 μ m) y nanocompósitos LDPE/Cu(50 nm) y c) coeficientes de difusión de agua de cada una de las muestras ensayadas [146].

Debido a la importancia del agua en los procesos de generación de iones cúpricos, su captación en compósitos de polietileno de baja densidad con nano y micro partículas de cobre fue estudiada [146]. Se encontró que la dinámica del proceso de hidratación se ajusta al modelo de difusión clásica: Los coeficiente de difusión disminuyen con la incorporación y tamaño de las partículas (Figura 41 c), estos resultados podrían ser explicados por la formación de caminos más tortuosos al paso de agua con el aumento de la carga y la disminución del tamaño de las partículas incorporadas. A pesar de que los coeficientes de difusión disminuyen, la cantidad de agua incorporada aumenta (Figura 41 a y b). La incorporación de un relleno polar como el cobre a una matriz apolar, aumenta su carácter polar, mejorando la afinidad del compósito con el agua. Por otro lado, la formación de porosidades o caminos libres producidas con el aumento de la carga y la disminución del tamaño de partícula ayudan a mejorar la capacidad de absorción de agua del polímero [146].

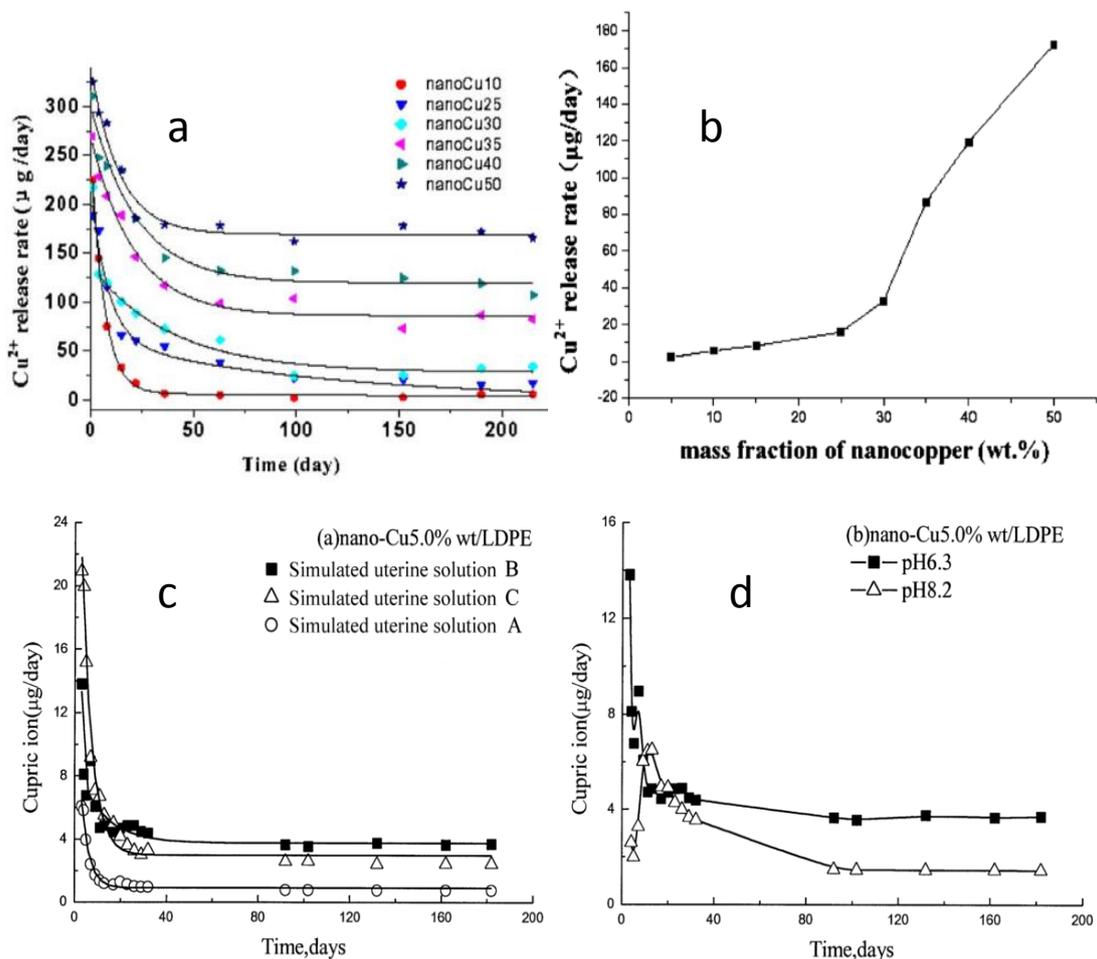


Figura 42: a) Tasa de liberación de iones cúprico desde nanocompósitos LDPE/Cu con distintas cargas en peso de cobre en función del tiempo de inmersión; b) Cantidad de cobre liberada después de 190 de inmersión para nanocompósitos LDPE/Cu en función de la carga de partículas; c) Tasa de liberación en función del tiempo para nanocompósitos de LDPE/Cu con 5% en peso en una solución intrauterina simulada A, con albúmina B y con urea C; d) Tasa de liberación en función del tiempo para nanocompósitos de LDPE/Cu con 5% en peso en una solución intrauterina simulada con pH 6,3 y 8,2 [147,148].

La liberación de iones cúpricos fue estudiada en nanocompuestos de LDPE/Cu sin dar alguna referencia clara a los fenómenos de hidratación de la matriz polimérica que fueron reportados en [146] en la misma clase de compósitos [147,148]. En estos trabajos se encontró que:

i) Todas las tasas de liberación de iones cúprico disminuyen exponencialmente para alcanzar un nivel estable. El aumento de la carga de partículas provoca una mejora las tasas de liberación y en los niveles alcanzados con el aumento del tiempo de inmersión (Figura 42 a).

ii) La liberación final de iones cúpricos después de 190 días de incubación en las soluciones intrauterinas tienen un aumento brusco a la carga de 30% en peso (Figura 42 b), debido probablemente a la formación de una red de interconectada de nanopartículas de cobre que facilita la liberación de iones.

iii) La velocidad de liberación de iones cúpricos es mayor cuando el pH disminuye (Figura 42 c) o cuando existe urea o albúmina en la solución de inmersión (Figura 42 d). Estas tendencias son consistentes con los modelos de especiación que se han descrito con anterioridad, en donde la concentración total de cobre puede ser mayor si existen especies complejantes como lo son la albúmina y la urea o cuando el pH es más bajo.

Se ha reportado que al igual que la liberación de iones plata desde sus compósitos poliméricos, la liberación de iones cúpricos está controlada por fenómenos de difusión [149]. Por lo tanto, la disminución de las tasas de liberación de con el tiempo de inmersión, es causada por la disminución temporal de la cantidad de agua captada por los compósitos (Figura 42). De la misma manera, el aumento de la tasa de liberación con el aumento de la carga, es causada por el aumento de la cantidad de cobre que puede ser lixiviado por el agua que moja los compósitos (Figura 42).

Finalmente, se encontró que la acción antimicrobial en los compósitos de cobre aumenta con el tiempo de inmersión y las cargas de partículas de cobre, debido al aumento en la cantidad de iones cúpricos liberados desde los compósitos [149–152],.

Dispersión de partículas en matrices poliméricas

En los procesos de dispersión de partículas en polímeros, la ruptura de los aglomerados de partículas para producir compósitos homogéneos ocurre cuando la fuerza que ejerce el polímero que rodea los aglomerados es mayor que su fuerza adhesiva [153].

La energía de interacción molecular es considerada como la suma de dos contribuciones: una debida a los efectos electromagnéticos de la nube electrónica definidos como interacciones de Van de Waals, y la otra al efecto de carga superficial definidos como interacciones electrostáticas. Así, la interacción

interpartícula o la fuerza adhesiva es función de la naturaleza química, polidispersidad y forma de las partículas, además de la distancia que separa las partículas en los aglomerados a separar [133,153].

Por otro lado, la fuerza que ejerce el polímero que rodea a los aglomerados es función de la afinidad que tiene este por la partícula [129,154]. Así se ha reportado mejoras en la dispersión y propiedades mecánicas de compósitos de LDPE/arcilla por funcionalización del relleno con moléculas afipáticas, las que bajarían su polaridad aumentando la afinidad por la matriz polimérica [155]. De la misma manera, si las arcillas modificadas con moléculas afipáticas son usadas en polímeros polares como nylon 6, se produce un empeoramiento de la dispersión y las propiedades mecánicas debido al empeoramiento de la afinidad de la partícula con la matriz polimérica [156].

Por lo tanto, la eficiencia de la dispersión de partículas en compósitos poliméricos depende de la interacción inter-partículas y la interacción entre las partículas y la matriz polimérica. Así, si la interacción entre la matriz polimérica y las partículas es favorable, la metodología de procesamiento producirá compósitos con buena dispersión [157].

1.5 Evaluación del estado del arte

El estado del arte respecto a partículas de cobre soportadas en zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono muestra distintas metodologías de síntesis optimizadas para mejorar su acción antimicrobial, acción catalítica e intercambio iónico. A pesar de esto, no existen estudios de la liberación de iones cúpricos desde estas partículas en agua desionizada. Por otro lado, para el caso de nano y micro partículas de cobre metálico, existen distintos trabajos que estudian la liberación de iones cúpricos en distintas soluciones acuosas. Por ello, se propone sintetizar tres partículas híbridas (cobre con zeolita, cobre con óxido de silicio y cobre con nanotubos de carbono) y estudiar su liberación de iones cúpricos, comparándola con la liberación obtenida desde nano y micro partículas de cobre metálico.

Adicionalmente, la revisión bibliográfica muestra que compósitos poliméricos con nano y micro partículas de cobre, liberan iones cúpricos en solución. No existe registro de este comportamiento, para compósitos poliméricos elaborados con las partículas híbridas mencionadas (cobre con zeolita, cobre con óxido de silicio y cobre con nanotubos de carbono). Debido a que la efectividad antifouling está determinada por una tasa umbral de liberación de iones cúpricos sobre la cual existe acción, se propone elaborar compósitos poliméricos con nano y micro partículas de cobre y las partículas híbridas, para determinar durante cuánto tiempo estos materiales están sobre el umbral de acción antifouling. En base a este parámetro, se escogerán algunos compósitos poliméricos para estudiar su acción antifouling.

Capítulo 2: Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

La incorporación de nanopartículas de cobre a superficies inorgánicas como zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono permite modular la liberación de iones cobres en comparación a partículas de cobre metálico.

El desarrollo de compuestos de polietileno de alta densidad y compuestos de poliamida con incorporación de partículas de cobre metálico y soportes inorgánicos (zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono) decorados con nanopartículas de cobre sobre su superficie, permitirá obtener materiales que presenten propiedades *antifouling*, lo que además dependerá de la matriz polimérica usada.

2.2 Objetivos

Objetivos Generales

Desarrollar un material polimérico con partículas basadas en cobre incorporadas que permita evitar o reducir el *biofouling*.

Objetivos específicos

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de cobre soportadas en nanotubos de carbono (CNT), sílice (SI) y zeolita (ZE).

Elaborar compósitos poliméricos por mezclado en fundido usando como matriz polietileno de alta densidad (HDPE) y nylon 6,6(PA) y como carga las partículas antes mencionadas, además de partículas de cobre metálicas comerciales.

Estudiar la liberación de iones cobre desde partículas de cobre comerciales y sintetizadas en agua desionizada y sus compósitos poliméricos en agua de mar.

Evaluar la propiedad *antifouling* de los mejores compósitos utilizando como criterio la mayor liberación de iones cobre y/o potencialidad económica relevante.

Capítulo 3: Materiales y Métodos

3.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de calidad analítica con pureza de por lo menos un 99,9% con excepción de los siguientes:

Acetato de cobre (AcCu), con pureza del 98%.

Etanol grado técnico del proveedor Equilab (EtOH), con un 95% de pureza.

Poliamida 6 (PA), Polipropileno 2032 (PP) y polietileno de alta densidad (HDPE).

El agua desionizada utilizada tuvo una conductividad de $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ y el agua destilada fue de elaborada en el Laboratorio de Polímeros del departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas de la Universidad de Chile.

3.2 Equipos

Para las determinaciones de pH se utilizo: pH/mV metro digital Hanna PH211.

Para las rutinas de calcinación: Horno Mu_a Thermo Scienti_c FB1410M_33 Thermolyne.

Para el mezclado en fundido se utilizó: Mezclador discontinuo Brabender Plasti Corder de doble tornillo, con una capacidad máxima de 40 cm^3 .

3.3 Técnicas de Caracterización

Para caracterizar cada una de los tipos de partículas estudiadas se utilizaron 4 técnicas distintas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), área superficial BET(A-BET) y Microscopía Electrónica de Transmisión (HR-TEM).

Por otro lado, los ensayos antifouling se hicieron por conteo de unidades formadoras de colonias en un microscopio de epifluorescencia.

Difracción de Rayos X

Para identificar la naturaleza exacta de cada una de las partículas utilizadas, se les sometió a caracterización mediante la técnica de difracción de rayos X en un equipo Siemens modelo D500 del laboratorio de cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

El análisis por fluorescencia de rayos X fue realizado en el equipo del Departamento de Geología de la Universidad de Chile en un equipo Shimadzu EDX-720. La espectrometría de rayos X consiste en analizar la radiación característica generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos X. Esta técnica no destructiva permite obtener análisis químicos de manera rápida, pudiendo analizarse cualquier elemento químico entre el ^{11}Na y el ^{92}U .

Área superficial BET

Para las nanopartículas sintetizadas se utilizó un análisis de sortometría, con el cual mediante el ajuste “Brunauer-Emmett-Teller” (BET) se determinaron las isotermas de adsorción de gas nitrógeno para medir superficie específica.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para caracterizar las partículas estudiadas. Los ensayos se realizaron en el Departamento de Geología de la Universidad de Chile y se utilizó un equipo SEM Quanta 250.

Algunos compósitos fueron escogidos para ser observados en mediante esta microscopía sometidos a criofractura y metalización.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

El HR-TEM (High-resolution transmission electron microscopy) es una técnica para obtener imagen mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) que permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución es una valiosa herramienta ampliamente utilizada para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos como los semiconductores y los metales. Para obtener las siguientes imágenes se utilizó el equipo TEM de la facultad de Ciencias Biológicas de la Pontificia Universidad Católica de Chile y otro equipo de similares características presente en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Esta técnica de análisis permite apreciar con mayor detalle la morfología de las partículas estudiadas y las estructuras asociadas a su modificación.

Microscopía de Epifluorescencia

Esta técnica se basa en la premisa de que compuestos fluorescentes (llamados fluorocromo) son utilizados para visualizar células en muestras naturales. Estos compuestos se unen a varios componentes de las células (Tabla 1), los cuales son visualizados por estimulación de los fluorocromo con una alta energía, lo que causa la emisión de una menor energía. La luz emitida desde el fluorocromo es entonces separada del haz de excitación por una serie de filtros dentro del microscopio hacia el lente ocular para su observación [158].

Fluorocromo	Excitación	Peak de Emisión	Objetivo
DAPI	365	390-400	DNA
Primulin (Direct Yellow 59)	365	425	Citoplasma
Proflavin hemisulfate	470-490	500-520	Citoplasma
FITC isomer 1	470-490	500-520	Citoplasma
DTAF	470-490	500-520	Citoplasma
Acridine orange (sal ZnCl)	470-500	550-570	RNA, DNA
Nile Red lipids	488-525	570-600	Lípidos Neutrales
Rhodamine RITC	540-560	620	Citoplasma

Tabla 1: Fluorocromos comúnmente utilizados en microscopía de Epifluorescencia [158].

3.4 Partículas implementadas

Para el trabajo experimental se utilizarán 3 partículas de cobre diferente y 3 soportes inorgánicos para su posterior modificación con sales de cobre. Se descartó la síntesis tanto de partículas de cobre como de soportes tales como los nanotubos de carbono, zeolita micrométrica y nano sílica, puesto que económica y operacionalmente resultaba mucho más conveniente la adquisición comercial de estos reactivos. Se consultaron más de 20 proveedores de nanomateriales y entre ellos se seleccionaron los que ofrecían los mejores precios para las partículas utilizadas en el estudio. En la Tabla 2 se listan los proveedores y características principales de las partículas adquiridas para la realización del proyecto.

Tipo de Partícula	Código	Proveedor/Origen	Diámetro	Morfología	Precio* (kg)
Cobre	Cu1	Suzhou Canfu Nanotechnology Co Ltd. China.	0,006 – 0,06 μm	Romboidal	US\$ 200
Cobre	Cu2	SkySpring Nanomaterials, Inc. USA.	0,3 μm	Esférica	US\$ 300
Cobre	Cu3	Atlantic Equipment Engineers, a division of micron metal , INC.	1 – 5 μm	Laminares	US\$72
Zeolita	ZE	Shanghai Jiuzhou Chemical Co., LTD. China.	2 – 5 μm	Poliédrica	US\$ 3
Sílica	SI	US Research Nanomaterials, Inc. USA.	20 – 30 nm	Amorfa	US\$ 200
Nanotubo de Carbono	NT	Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd. China.	10-20 nm (20-100 nm largo)	Multipared	US\$ 400

Tabla 2: Características de las partículas de cobre y soportes utilizados.

Nanotubos de carbono modificadas (NTM)

Suspensión 1: 0,9 gramos NT y 100 ml de EtOH serán sometidos a una rutina de 10 segundos dispersión y 10 segundos de descanso en el sonicador de cañón durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Suspensión 2: En un recipiente de al menos 250 ml se mezclarán 3,85 gramos de AcCu y 100 ml de EtOH. Se lleva la mezcla a un sonicador de baño a temperatura ambiente por veinte minutos.

Una vez que la rutina de sonicación de la suspensión 1 y 2 hayan terminado, trasvasiar la Suspensión 1 en el recipiente que se encuentra en el baño termostático (Suspensión 2), utilizando etanol de grado técnico para trasladar todos los nanotubos de carbono. Sonicar la muestra por dos horas a 80°C. Filtrar, lavar con EtOH y dejar secar durante un día. Estas partículas serán denominadas como NTF. Las partículas NTF serán calcinadas utilizando la siguiente rutina para obtener la partícula NTM: desde la temperatura ambiente hasta 100 °C a una rampa de 3,5 C por minutos y desde los 100 C hasta los 300 C a una rampa de 7 C por minuto para dejar la muestra a 300 C por una hora. Dejar enfriar y pulverizar en un mortero. Un resumen de metodología descrita para sintetizar la partícula NTM se muestra en la Figura 43.

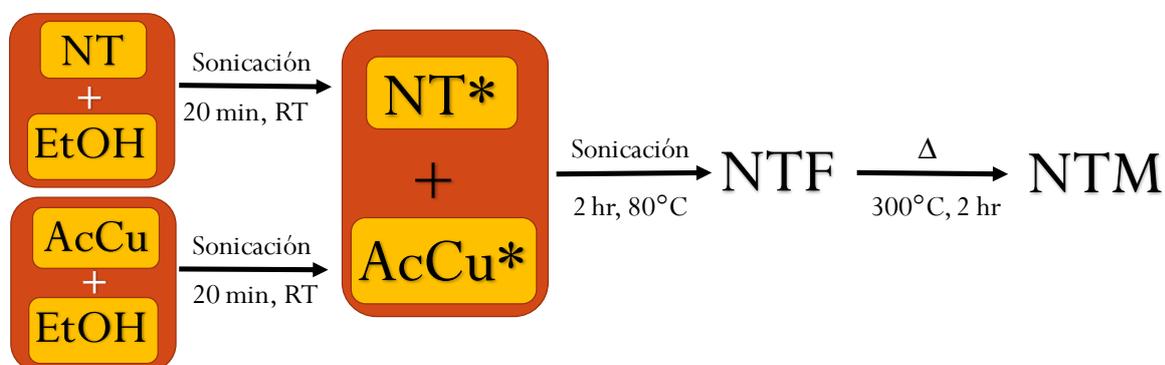


Figura 43: Esquema de la síntesis de partículas NTM y NTF.

Por otro lado, para estudiar el efecto de los nanotubos de carbono sobre las partículas NTF, se repitió el procedimiento anterior sin añadir los nanotubos de carbono, llamando a las partículas resultantes AcCuH (Figura 44).



Figura 44: Esquema de la síntesis de la partícula AcCuH.

Sílica modificada (SIM) y zeolita modificada (ZEM)

10 gr de ZE o SI, 15 gramos de AcCu, 700 ml de agua destilada y 3,3 ml de amoniaco al 25% serán agitados vigorosamente durante 6 horas. Posteriormente se dejará sedimentar la mezcla durante 1 día, para retirar el sobrenadante y filtrar los lodos lavándolos con abundante EtOH.

3.5 Liberación de de iones cobre desde partículas en agua destilada

Para estudiar la liberación de iones cúpricos desde las partículas en agua desionizada se realizaron dos experimentos: primero se midió la liberación de iones cúpricos de las partículas Cu1 y Cu3, con una concentración de partículas de 24 mg/l (Liberación a bajas concentraciones de partículas) con el afán de replicar el trabajo realizado en [89]; y segundo se realizó la liberación de todas las partículas (Cu1, Cu2, Cu3, SIM, ZEM y NTM) utilizando una concentración de partículas de 1429 mg/l (Liberación a altas concentraciones de partículas). El detalle de cada metodología se explica en extenso a continuación:

Liberación a bajas concentraciones de partículas

Se repitieron los experimentos desarrollados en [89] pero con las partículas Cu1 y Cu3 para homologar las características nano y micro estudiadas en ese trabajo: Se tomaron 12 mg de las partículas los cuales fueron inmersos en 500 ml de agua destilada, sometiendo la mezcla a sonicación por un minuto. Se midió la concentración de cobre en tiempos sucesivos tomando 3 ml del sobrenadante y añadiendo las mismas 3 soluciones utilizadas para la medición a altas concentraciones de partículas.

Liberación a altas concentraciones de partículas

100 mg de cada una de las partículas en duplicado fueron puestos en una tubo de centrifuga de 80 ml y 70 ml de agua desionizada fueron añadidas. Los tubos de centrifuga fueron tapados y las muestras fueron agitadas por algunos segundos, para luego cubrir los tubos destapados con un parafilm de manera tal de permitir la correcta aireación de las muestras. Cuando pasaron 2, 4, 6, 24, 48 y 96 horas, los tubos fueron centrifugados a 17000 RPM por 15 minutos y 3 ml del líquido sobrenadante fue reservado en un tubo Falcon de 15 ml en cada ocasión y el pH fue determinado, reponiendo con agua desionizada los 3 ml retirado y homogenizando el tubo de centrifuga de manera idéntica a como se hizo la primera vez.

Para poder determinar la cantidad de cobre soluble en los tubos Falcon de 15 ml que contienen 3 ml de los sobrenadantes de los tubos de centrifuga, se sigue el procedimiento siguiente:

1. Preparación de soluciones:

a. Hidroxilamina al 10% en peso: 10 g de hidroxilamina se disuelven en agua desionizada en un matraz de 100 ml.

b. Solución Buffer: Se mezclan 107 ml de acetato de sodio y 93 ml de ácido acético 0,1 M en una probeta de 200 ml.

- Acetato de Sodio 0,1 M: 6,85 g de AcNa se disuelven en 500 ml de agua desionizada.
- Ácido Acético 0,1 M: 2,86 ml de AcH son disueltos en 500 ml de agua desionizada.

c. Neocuproína: 0,04 g de neocuproína son disueltos en 10 ml de EtOH(abs) y esta solución es enrasada en un matraz de 100 ml con agua desionizada.

2. Al sobrenadante de los tubos de centrifuga se le añaden los siguientes reactivos en orden: 1 ml de la solución de hidroxilamina(a), 1 ml de solución Buffer (b) y 1 ml de solución de neocuproína (c).

3. Se tomó 3 ml de agua desionizada en un tubo Falcon de 15 ml y se le añadieron las soluciones añadidas en 2.

4. Se midió la absorbancia de la mezcla preparada en 3 en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 455 nm, calibrando la solución 3 como blanco. Se midió posteriormente la absorbancia de las mezclas preparadas en 2 asociadas a las partículas bajo estudio.

La concentración de cobre se relaciona con la absorbancia para este procedimiento, según la Ecuación 4 (Anexo 2).

$$[\text{Concentración}] = \frac{\text{Absorbancia}}{0,0682} \text{ donde } [\text{Concentración}] \text{ en ppm} \quad \text{Ecuación 4}$$

3.6 Elaboración de compósitos y placas

En un equipo Brabender de mezclado en fundido, se establecieron en forma previamente las temperaturas de procesamiento de los compósitos, las cuales fueron 190°C y 260°C para los compósitos con composiciones mayoritarias de HDPE y PA respectivamente. Se añadió una cantidad de material al equipo de manera tal de completar un volumen de 35 ml y una carga de partículas de un 10% en peso. Las condiciones de procesamiento fueron de 10 minutos a 110 RPM y con un flujo continuo de nitrógeno a una presión de 2 bar. Las mezclas obtenidas de esta manera son pelletizadas manualmente y moldeadas en un molde de $0,1 \times 12 \times 12 \text{ cm}^3$ en una prensa calefaccionada, a sus temperaturas de procesamiento durante 3 minutos a 50 MPa, enfriándolas a 70°C en un tiempo que no va más allá de 4 minutos.

	Polímeros	Partícula
HDPE+CO1 *	HDPE	Cu1
HDPE+CO2 *		Cu2
HDPE+CO3*		Cu3
HDPE+ZEM *		ZEM
HDPE+SIM *		SIM
HDPE+NTM *		NTM
PA+CO1 *	PA	Cu1
PA+ CO2 *		Cu2
PA+CO3 *		Cu3
PA+ZEM		ZEM
PA+SIM		SIM
PA+NTM *		NTM

Tabla 3: Lista de los compósitos poliméricos binarios: Polímero presente (HDPE o PA) y partículas utilizadas con un 10% en peso. Las muestras con * fueron sometidas a un proceso de doble mezclado para mejorar la dispersión. Los polímeros

Código	HDPE	PP	Cu2	Cu3
HDPE+PP+CO3+CO2 *	70	20	4	6
HDPE+PP+CO3 *	70	20	0	10
HDPE+PP+CO2 *	70	20	10	0
HDPE+CO2+CO3 *	90	0	4	6

Tabla 4: Lista de los compósitos con más de dos fases nominales. Las muestras con * fueron sometidas a un proceso de doble mezclado para mejorar la dispersión.

Las muestras elaboradas con su respectivo porcentaje en masa se muestran en las Tabla 3 y Tabla 4. Algunas de las muestras fueron sometidas a un proceso de mezclado doble: primero se fabricó un concentrado o masterbatch en el equipo de mezclado en fundido, para posteriormente diluirlo para obtener la concentración deseada. La concentración inicial del masterbatch se diseñó de tal manera de diluirlo con una cantidad equivalente en peso de HDPE.

3.7 Liberación de iones cobre desde compósitos poliméricos en agua de mar

Fabricación de agua de mar artificial

Como se describió anteriormente (Figura 11), la salinidad varía con la latitud y longitud y es función de múltiples parámetros como la temperatura y el nivel de evaporación. Dada esta heterogeneidad, es generalmente aceptado un valor de salinidad de 35% en peso o 35 PSU [13]. Es así, que se escogió una fórmula típica, donde se disuelven diez tipos de sales diferentes en agua destilada en la proporción que se muestra en la Tabla 5 para un litro de agua destilada [159].

Sal	Masa[g]	Sal	Masa[g]
<i>NaCl</i>	23,926	<i>H₃BO₃</i>	0,026
<i>Na₂SO₄</i>	4,008	<i>NaF</i>	0,003
<i>KCl</i>	0,677	<i>MgCl₂ · 6H₂O</i>	10,831
<i>NaHCO₃</i>	0,196	<i>CaCl₂ · 2H₂O</i>	1,5188
<i>KBr</i>	0,098	<i>SrCl₂ · 6H₂O</i>	0,024

Tabla 5: Cantidad de sales que se deben añadir a 1 litro de agua destilada para formar agua de mar típica con salinidad de un 35%.

Ensayos de liberación desde placas

Los compósitos moldeados fueron cortados para obtener placas de 2cmx3cm. Estas placas en cuadruplicado serán sumergidas en 20 ml de agua de mar con salinidad 35 g/ml según la receta descrita, en tubos Falcon de 50 ml.

La cantidad de cobre liberado desde las placas es medida en los días de inmersión 1, 3, 7, 14 y 30, tomando 3 ml de cada muestra para utilizar la misma metodología

que de las partículas, solo cambiando en el punto 3 el agua desionizada por agua de mar artificial y omitiendo la centrifugación de los sobrenadantes. Además, el líquido de inmersión de las placas fue reemplazado después de cada determinación.

3.8 Estudio de las Propiedades Antifouling:

Todas las muestras de $0,1 \times 12 \times 12 \text{ cm}^3$ en duplicado fueron puestas en un estanque plástico en recirculación de 220 l de agua de mar de la bahía de Brest, en Francia. El agua fue cambiada al menos 3 veces al día con el objetivo de mantener su actividad biológica. La temperatura del agua se mantuvo entre 10 y 12 °C durante los dos meses que duró el ensayo. Una fotografía del estanque de recirculación utilizado para el crecimiento del fouling se muestra en Fotografía 1.



Fotografía 1: Estanques de 220 l con recirculación utilizados para el crecimiento del fouling. Uno de estos estanques fue utilizado para ensayar todas las muestras. Los estanques mantienen la temperatura del agua entre 10 y 12 C, las muestras se mantienen en la oscuridad.

Después del tiempo de exposición, las muestras fueron cortadas, fotografiadas y enviadas a análisis biológico: Cada muestra fue enjuagada con agua de mar para descartar las células no adheridas para posteriormente ser sumergida en una solución de formaldehído al 5% por 1 minuto. Las muestras fueron teñidas con una solución del fluorocromo DAPI con una concentración $2 \cdot 10^{-6} M$ con un tiempo de contacto de 30 minutos en la oscuridad (Tabla 1). La observación fue hecha en un microscopio de Epifluorescencia Olympus BH2-RFC a una magnificación de x1000, para la cuantificación de las unidades formadoras de colonias por unidad de superficie.

Capítulo 4: Resultados y Discusiones

4.1 Caracterización de partículas y compósitos

A continuación se validarán las características de las partículas de cobre metálico adquiridas y se describirán las partículas funcionalizadas para dar cumplimiento a los objetivos planteados.

Partículas de cobre metálico Cu1, Cu2, Cu3

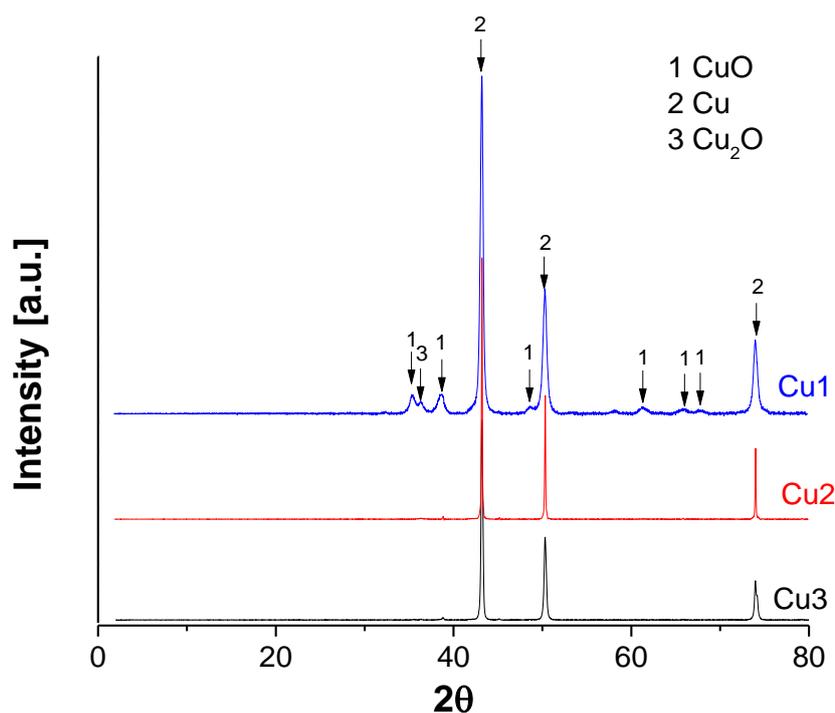
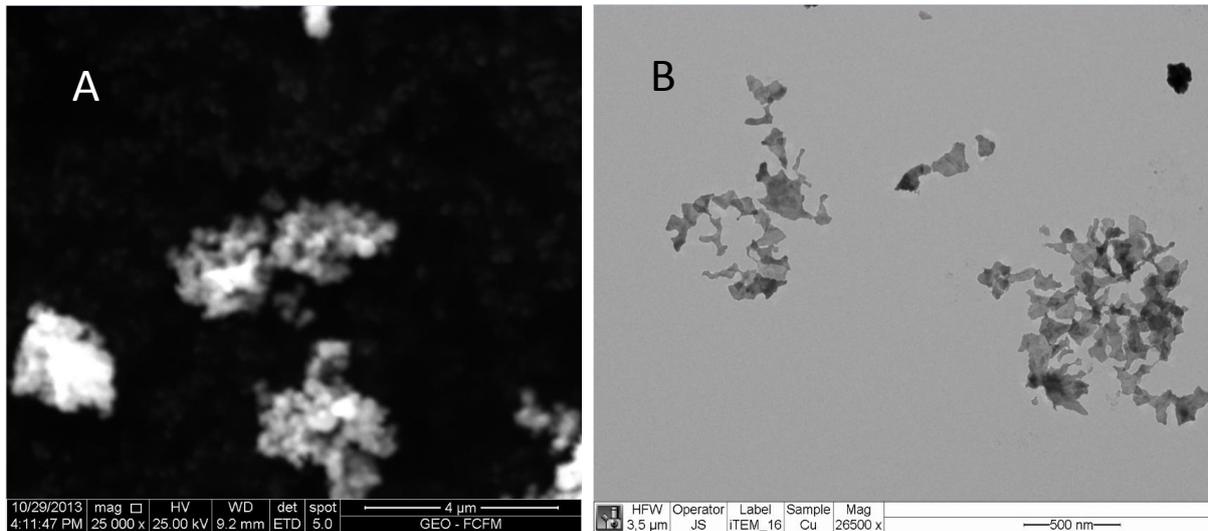


Gráfico 1: Patrón de difracción de rayos X de las partículas de cobre metálico Cu, Cu2 y Cu3.

El Gráfico 1 muestra el patrón de difracción de las partículas de cobre metálico adquiridas. Se observa para todas las partículas los máximos característicos del cobre metálico. Cu1 presenta además algunos máximos periféricos entre 60 y 70 2θ y bajo 40 2θ que corresponden a los óxidos de cobre (CuO y Cu_2O), estos máximos en las partículas Cu2 y Cu3 tiene una intensidad mucho menor. Producto de las diferencias en las intensidades de los máximo atribuibles al cobre y a los óxidos de cobre, se puede ver que la abundancia de estos compuestos es minoritaria comparada con la cantidad de cobre total. La distribución de los óxidos de cobre debería seguir un modelo estratificado, es decir las partículas están compuestas de un núcleo metálico rodeado de una capa de óxidos, siendo el CuO el más periférico de los óxidos [75,88,89] (Figura 26).

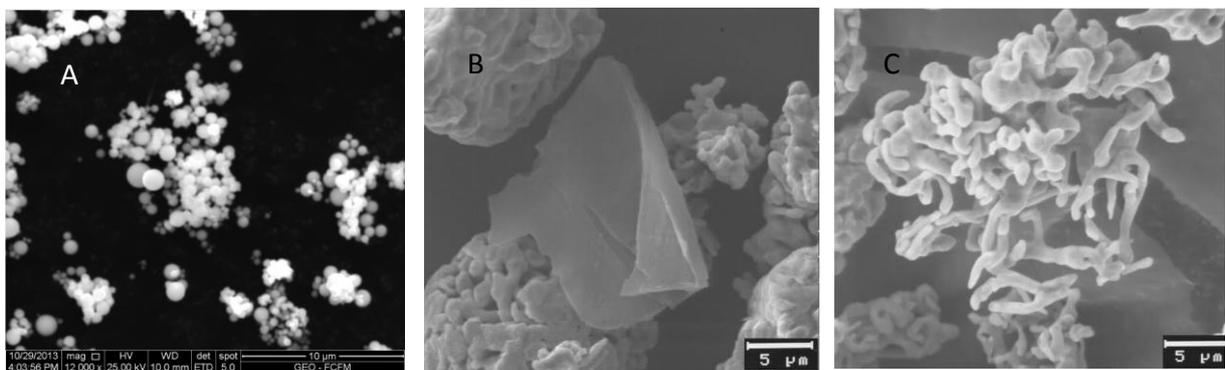
Las diferencias en las intensidades de los máximos entre las partículas se pueden deber principalmente a dos razones: la metodología de síntesis de las partículas de cobre y/o a la diferencia de tamaño. Las partículas de cobre Cu1 según el fabricante

(Tabla 2) tienen un tamaño considerablemente menor, así tienen una mayor cantidad de superficie por gramo lo que favorece la existencia de mayores cantidades de óxidos de cobre.



Fotografía 2: Fotografía A) SEM y B) HR-TEM de las partículas Cu1.

La Fotografía 2 muestra las fotografías SEM y HR-TEM de las partículas Cu1. La fotografía SEM de esta partícula muestra su bajo tamaño, observándose grandes aglomerados de un par de micrómetros de partículas de menor tamaño. Por otro lado la fotografía HR-TEM muestran partículas de forma irregular de aproximadamente 50 nm formando aglomerados del orden de 1 micrómetro.



Fotografía 3: Fotografías SEM de las partículas A) Cu2, B) y C) Cu3.

La Fotografía 3 muestra las fotografías SEM de las partículas Cu2 y Cu3, producto del tamaño de las partículas no fue posible observarlas mediante microscopía HR-TEM. Se puede ver que las partículas Cu2 son de forma circular con un tamaño menor a 1 micrómetro. Por otro lado, las partículas Cu3 tienen una morfología laminar y un tamaño del orden de los micrómetros.

La diferencias de tamaño de las partículas también pueden ser observadas por sus diferentes áreas específicas medido mediante A-BET, las partículas Cu1, Cu2 y Cu3

tienen áreas de 4,8, 1,9 y 1,2 m^2/g respectivamente, las que son consistentes con las distribuciones de tamaño decrecientes que presentan (partículas más pequeñas deben tener áreas superficiales mayores). El área superficial de la partícula Cu1 es similar al área superficial de una partícula de 100 nm que fue reportada en la literatura con un A-BET de 6,7 m^2/g , lo que demuestra sus características submicrométricas [88,160].

Partículas modificadas

SIM

La metodología utilizada para la funcionalización de las partículas SI (óxido de silicio) se basa en las optimizaciones y consideraciones que se describieron en la parte introductoria de este trabajo. Se utilizó acetato de cobre en exceso en la solución para favorecer el intercambio iónico y la precipitación de sales de cobre, además se añadió una cantidad definida de amoníaco para mejorar las características de las partículas sintetizadas.

Antes de entrar en el detalle de la caracterización de las partículas funcionalizadas de SI, es preciso establecer las características del soporte para comprender los cambios que sufre este en el proceso de funcionalización. Las partículas SI mostraron un A-BET de 550 m^2/g lo que revela que las partículas además de tener

un tamaño muy pequeño (Tabla 2, del orden de 20 nm) tienen una alta porosidad. Cuando este soporte es funcionalizado, su área superficial disminuye a un valor de 170 m^2/g [103]. Este comportamiento respecto a la disminución del área superficial,

se podría deber a la formación de cristales en los poros de las partículas de SI, provocando que las partículas de SIM funcionalizadas tengan una superficie más suave respecto a las partículas SI, disminuyendo de esta manera su área superficial [103]. Un esquema de la formación de cristales en los poros de las partículas SI puede observarse en Figura 45.

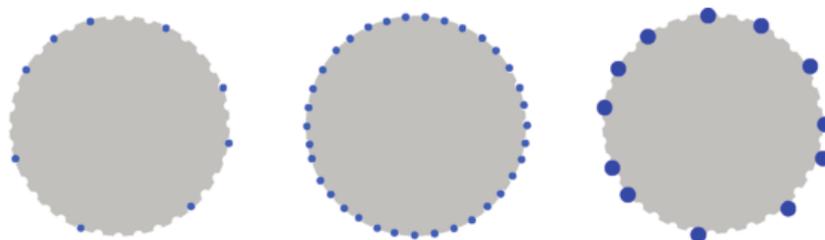


Figura 45: Esquema de la formación de cristales sobre la superficie de SI altamente porosa en función de la cantidad de cobre añadido. De izquierda a derecha se aumenta la cantidad de cobre sobre las partículas de SI [103].

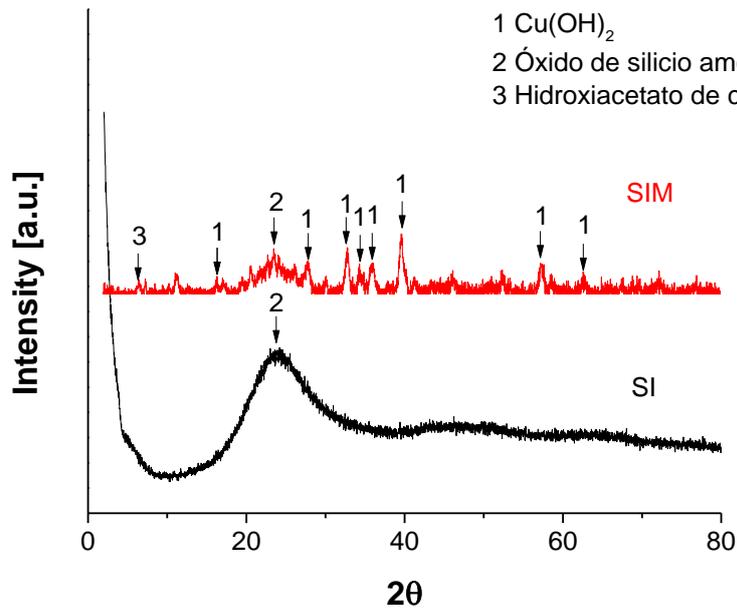
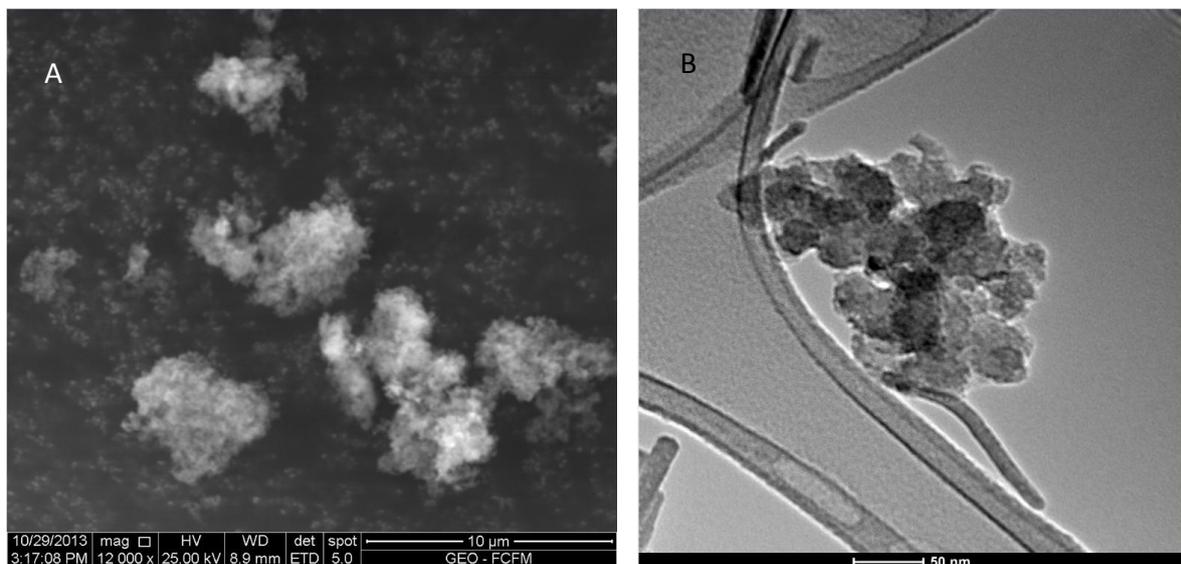


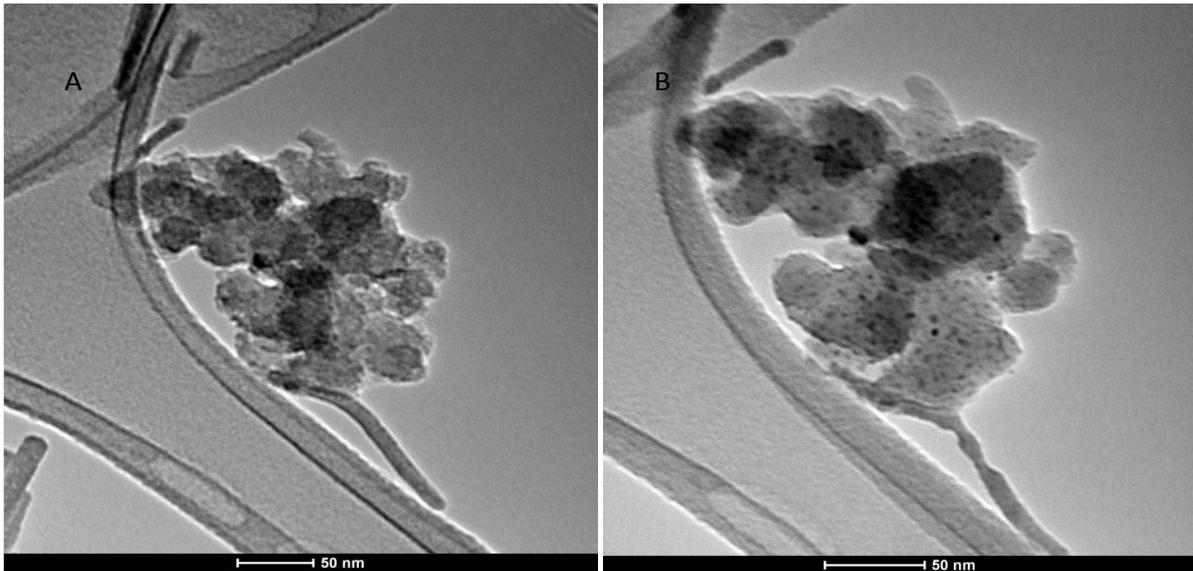
Gráfico 2: Patrón de difracción de las partículas SI y SIM. 1 representa los máximos característicos de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2 el máximo característico de una SI amorfa y 3 hidroxiacetato de cobre.

El Gráfico 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de las partículas SI y SIM. Se observa para ambas partículas un máximo difuso a $2\theta = 21$ característico de la SI amorfa. Después del proceso de funcionalización que forma las partículas SIM a partir de las partículas SI, aparecen unos máximos atribuibles a la formación de hidróxido de cobre e hidroxiacetato de cobre [101,161,162]. La formación del hidróxido de cobre e hidroxiacetato de cobre es acompañado por la detección de cobre sobre la partícula SIM por fluorescencia de rayos X con un valor de un 25%. Debido a la intensidad del máximo atribuible al hidroxiacetato de cobre, su proporción sobre la partícula es minoritaria.



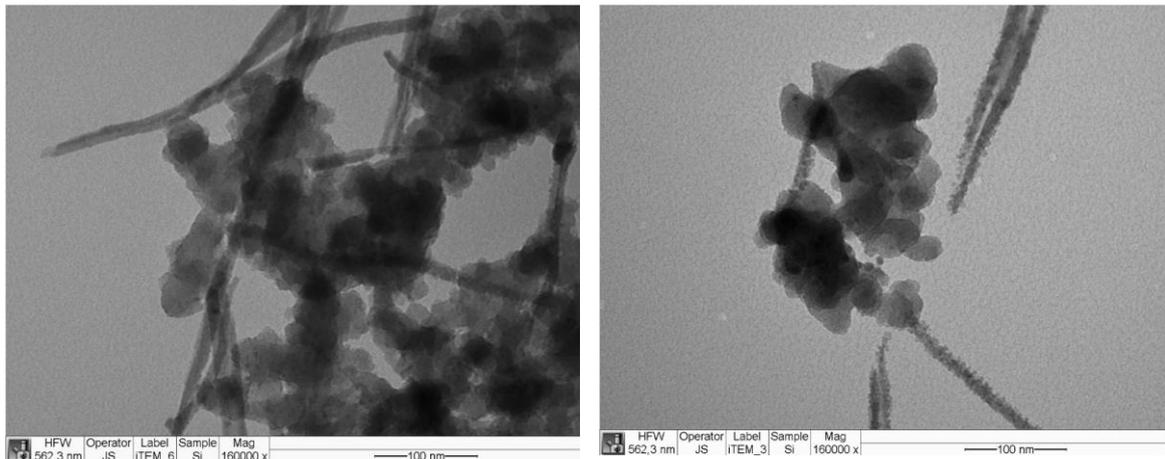
Fotografía 4: Imagen A) SEM y B) HR-TEM de la partícula SIM.

Producto de la disminución en el área superficial de las partículas provocada por el proceso de funcionalización, se puede inferir que el hidróxido de cobre detectado por rayos X se deposita en los poros de la partícula de SI, como se muestra en la Figura 45. Para poder comprobar la existencia del hidróxido de cobre sobre la superficie y poros de SI, la Fotografía 4 muestra las fotografías SEM y HR-TEM de las partículas SIM: Se observa que las partículas funcionalizadas forman aglomerados de 5 micrómetros (SEM) y que las partículas vistas por HR-TEM parecen no tener partículas sobre su superficie.



Fotografía 5: Fotografía HR-TEM de las partículas SIM A) bajo y B) tiempo de exposición alto al haz de electrones.

Como se observa en la Fotografía 5, la morfología suave de las partículas cambia con el tiempo de exposición en el microscopio de transmisión. Este fenómeno fue reportado para partículas sintetizadas en condiciones de funcionalización equivalentes a las utilizadas y se debe a la reducción de compuestos de cobre depositados en partículas de SI por el haz de electrones [103]. Es así, que el hidróxido de cobre es reducido formando partículas compactas que son las observadas, demostrando indirectamente la presencia de partículas de hidróxido de cobre en los poros. Estas observaciones podrían explicar de mejor manera los resultados obtenidos anteriormente acerca de la funcionalización de partículas de SI con sales de cobre y la formación de nanopartículas sobre este soporte observadas por HR-TEM [102].



Fotografía 6: Imágenes HR-TEM de las partículas SIM.

Finalmente, en la Fotografía 6 se puede observar la morfología de las partículas de SIM mediante HR-TEM a bajos tiempos de exposición, mostrando dos morfologías dominantes: una suave y esférica de las partículas de SI funcionalizadas con un tamaño aproximado de 30 nm y otras parecidas a cintas, con un diámetro cercano a 20 nm. Estas partículas alargadas probablemente son hidróxido de cobre que no precipitó en forma soportada en los poros de las partículas SI, favorecido por la presencia de amoníaco en el medio [161].

ZEM

La metodología utilizada para la funcionalización de las partículas ZE se basa en las optimizaciones y consideraciones que se describieron en la parte introductoria de este trabajo. Se utilizó acetato de cobre en exceso en la solución para favorecer el intercambio iónico y la precipitación de sales cobre, además se añadió una cantidad definida de amoníaco para mejorar las características de las partículas sintetizadas como se reportó en los trabajos citados.

La zeolita sintética utilizada como soporte para la deposición de partículas de cobre sobre su superficie tiene un A-BET de $1,25 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que revela que el soporte es escasamente poroso. Con el proceso de funcionalización, el A-BET de la partícula aumente a un valor de $16,4 \text{ m}^2/\text{g}$ lo que podría revelar la formación de nanoestructuras o irregularidades en su superficie.

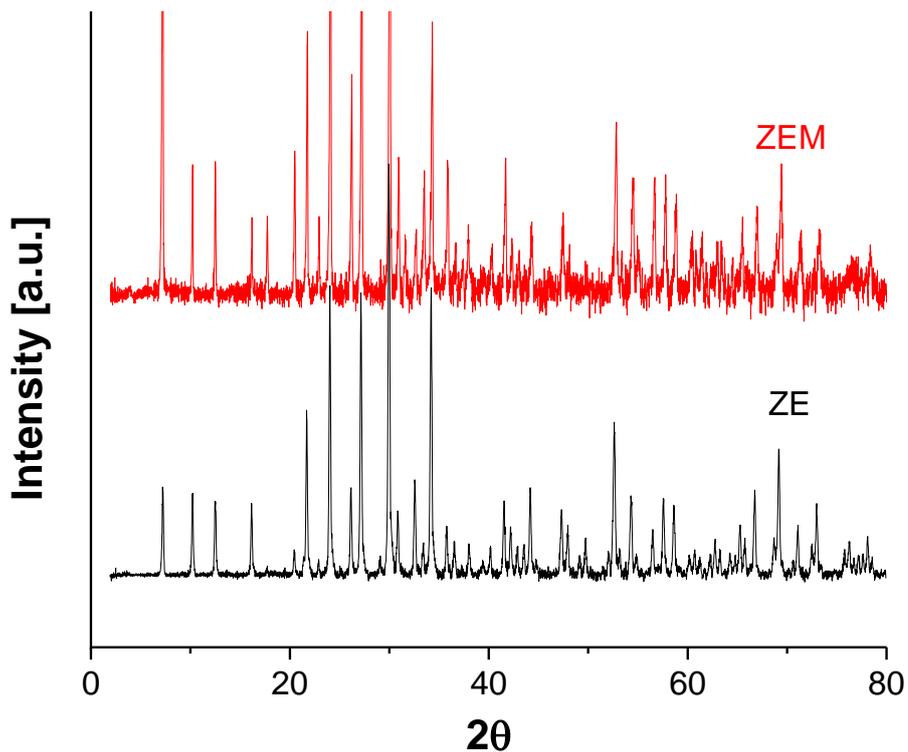
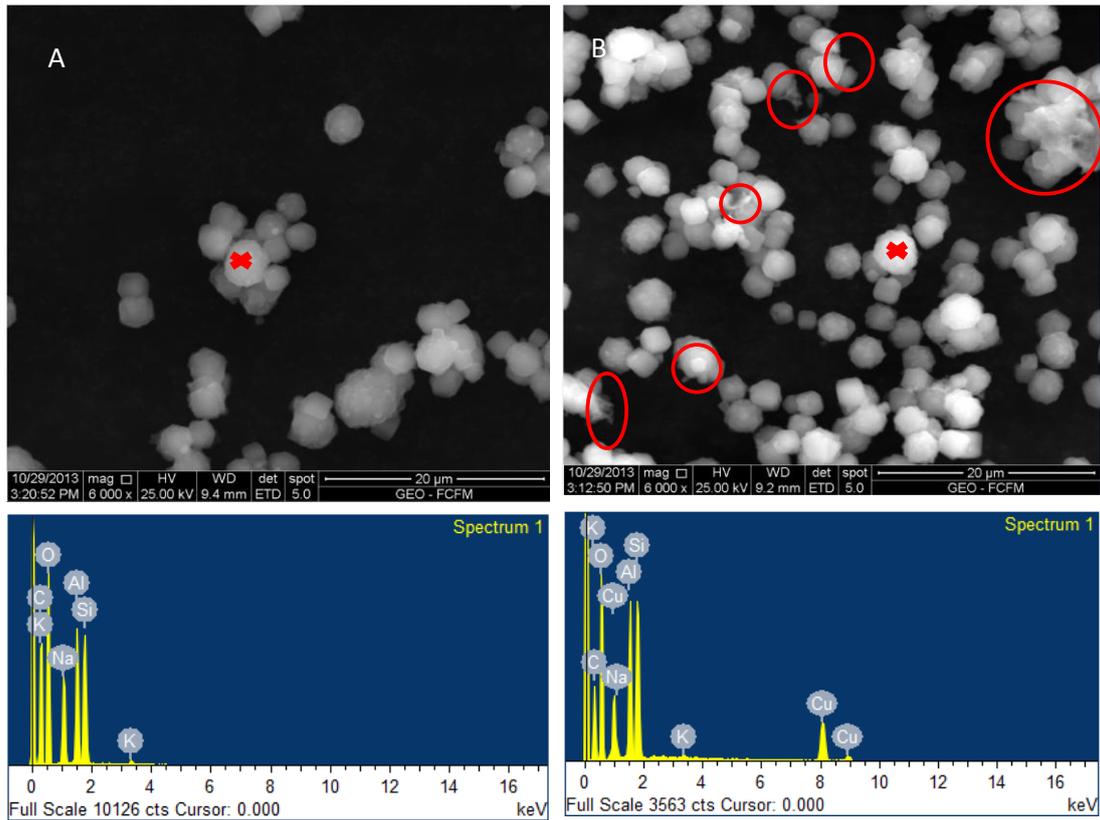


Gráfico 3: Patrón de difracción de rayos X de las partículas ZE y ZEM.

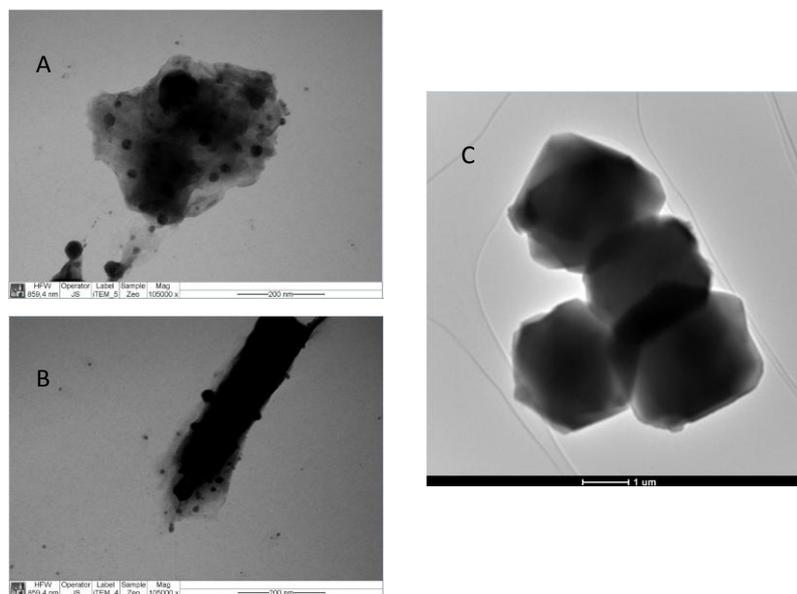
Los patrones de difracción del ZE y ZEM se muestran en Gráfico 3. Ambos patrones sólo muestran diferencias en las intensidades de sus máximos, no encontrándose nuevos productos del proceso de funcionalización. La presencia de cobre en las partículas es evidenciada por las medidas de fluorescencia de rayos X donde la partícula ZEM tiene un contenido de cobre de un 25% y por las medidas de análisis elemental en las espectroscopias SEM y HR-TEM.

La Fotografía 7 muestra una imagen SEM de las partículas ZE y ZEM. Se puede observar la morfología romboidal de las partículas en ambas fotografías con un tamaño del orden de un micrómetro. En la fotografía B), se ven algunas estructuras irregulares que sobresalen de los aglomerados de partículas ZEM. El análisis elemental de ambas partículas utilizando el EDX muestra la presencia de cobre en ZEM junto con los elementos que forman parte del soporte, lo que da una prueba adicional de la incorporación de cobre en estas partículas.



Fotografía 7: Fotografía SEM de las partículas A) ZE y B) ZEM con su respectivo análisis EDX.

Las imágenes HR-TEM de las partículas ZEM (Fotografía 8) muestran dos morfologías y tamaños diferentes de partículas: una irregular que alcanza un tamaño de partículas cercano a los 200 nm con nanopartículas de 40 nm sobre su superficie; y otra similar a la que se observa en la Fotografía 7 en tamaño y forma.

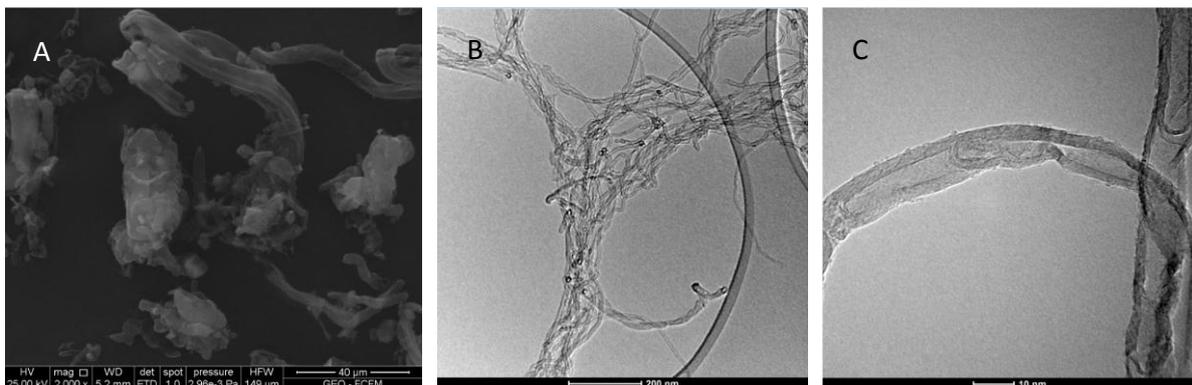


Fotografía 8: Fotografía HR-TEM de las partículas ZEM. Las partículas presentaron dos morfología diferentes: A) y B) partículas irregulares de aproximadamente 200 nm con nanopartículas soportadas y C) partículas romboidales sin nanopartículas visibles.

En la literatura se han reportado la formación de nanopartículas de cobre sobre partículas de zeolita por metodologías de impregnación y precipitación con sales de cobre, sometiendo el soporte tratado a reducción térmica obteniendo partículas de morfología idéntica a las mostradas en Fotografía 8 A y B. Lo paradójico de la formación de las nanopartículas sobre las partículas en este trabajo, es la ausencia de un proceso de reducción, así la única explicación posible para la formación de estas partículas compactas, es la reducción provocada por el haz de electrones de una sal de cobre depositada sobre partículas zeolita, un fenómeno muy similar al sucedido en las partículas SIM [105,108]. Así, el aumento en el A-BET de las partículas ZEM respecto a las partículas ZE se puede explicar por la formación de nanoestructuras de cobre en las partículas de forma irregular presentes originalmente en las partículas ZE.

NTM

Al igual que las otras dos partículas sintetizadas, la metodología utilizada para la funcionalización de las partículas NT se basa en las optimizaciones y consideraciones que se describieron en la parte introductoria de este trabajo. Se utilizó acetato de cobre en exceso en la solución para favorecer la adsorción de iones y precipitación de sales, para someter al soporte modificado a reducción térmica en una estufa a 300°C.



Fotografía 9: Imágenes A) SEM; B) y C) HR-TEM de las partículas NT.

En la Fotografía 9 se puede observar fotografías SEM y TEM de las partículas NT. En A) se puede ver que los nanotubos se aglomeran en estructuras compactas de 10 micrómetros de diámetro. En B) se observa que los nanotubos se encuentran enredados formando estructuras de 100 nm y en C) se ve que los nanotubos tienen un diámetro de 20 nm. Así, la sonicación de las partículas NT es requisito indispensable para dispersar los aglomerados y obtener partículas con buenas propiedades [121–126].

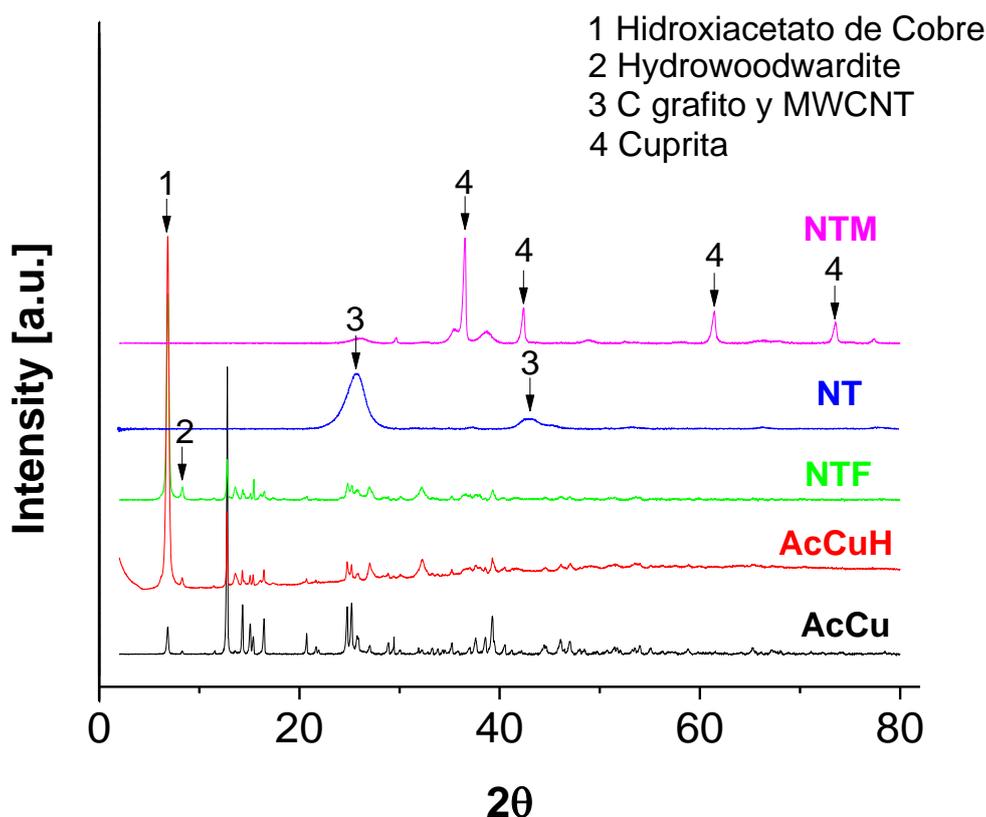


Gráfico 4: Patrón de difracción de rayos x de las partículas relevantes en la síntesis de NTM: AcCu: Acetato de cobre; NT: Nanotubos de carbono multipared; AcCuH: Acetato de cobre sometido al proceso de sonicación a 80 C y filtrado; NTF: nanotubos de carbono sometidos al proceso de sonicación a 80 C y Filtrado; y NTM: partículas de NTF sometidas a calcinación a 300 C.

En el Gráfico 4 se muestra el patrón de difracción del acetato de cobre (AcCu), AcCu filtrado después de un proceso de calentamiento a 75°C por dos horas en EtOH (AcCuH), NT sometidos a la impregnación con acetato de cobre (NTF), NT y las partículas NTF sometidas a la rutina de calcinación. En este gráfico se puede observar que:

El patrón de difracción de las partículas AcCu muestran los máximos característicos del acetato de cobre mono o dihidratado para 2θ mayores a 10 [163]. Para 2θ menores a 10, el máximo presente se pueden atribuir a la presencia de pequeñas cantidad de $Cu_2(OH)_3CH_3COO$ en forma hidratada que presenta máximos característicos a bajos 2θ [164–166].

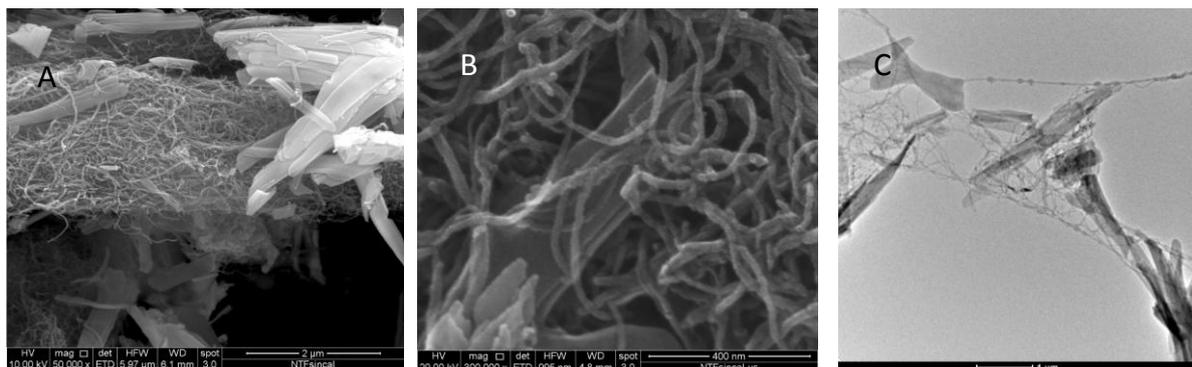
El patrón de difracción de AcCuH se encuentra íntimamente emparentado con el patrón de las partículas AcCu, mostrando los máximos característicos del acetato de cobre y el hidroxiacetato de cobre con intensidades diferentes. El cambio más significativo de intensidad se muestra en el máximo de 2θ menores a 10, debido posiblemente al aumento en la cantidad de hidroxiacetato de cobre provocado por el proceso de calentamiento que propicia la formación de este compuesto [166]. Existe adicionalmente un pequeño máximo muy cercano al máximo del hidroxiacetato de

cobre a bajos ángulo, que se puede explicar por la formación de Hydrowoodwardite un compuesto de aluminio con máximo $2\theta = 8,3$, por el uso de papel aluminio como soporte para secar las partículas utilizadas.

Las partículas NTF presentan un patrón de difracción idéntico al de las partículas AcCuH, lo que indica que los NT no interfieren en la precipitación de las partículas AcCuH y precipitando en forma independiente o entre las partículas NT.

Las partículas NT presentan el máximo característico del carbono grafito a 2θ entre 20 y 30, además del máximo atribuible a los nanotubos de carbono multipared en 2θ entre 40 y 50 [122–124].

Las partículas NTM muestran un patrón de difracción híbrido entre las partículas NT y la Cuprita (Cu_2O), pues presenta el máximo atribuible al carbono grafito en 2θ entre 20 y 30 y los máximo del óxido de cobre mencionado. Así, el proceso de calcinación transforma el hidroxiacetato presente en NTF en óxido de cobre, mediante un proceso de reducción suave que se ha reportado que puede producir esta clase de óxidos [121–126]. La existencia de cobre en las partículas NTM es corroborada por espectroscopia de fluorescencia X, que arroja un contenido de 88%.

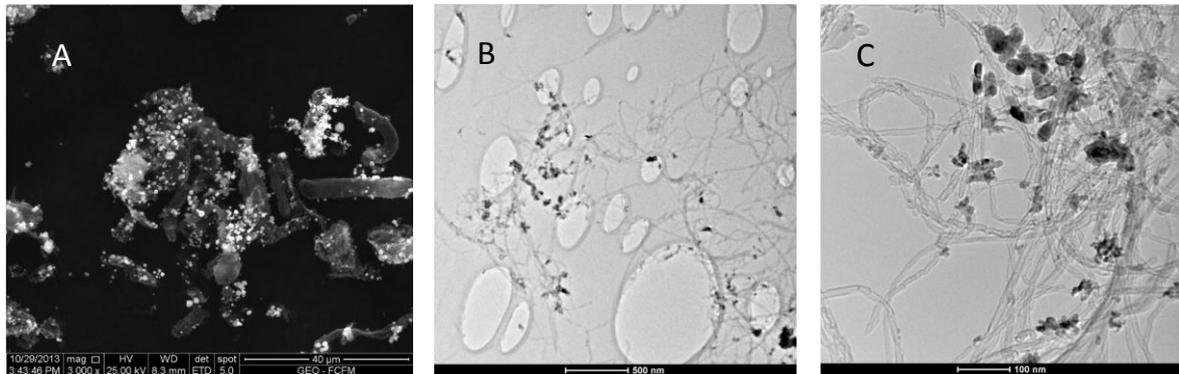


Fotografía 10: Imágenes A) y B) SEM; C) HR-TEM de las partículas NTF.

La caracterización morfológica de las partículas NTF muestra cintas de 200 nm de espesor y un par de micrómetros de largo que rodean, se entrelazan en los aglomerados de NT (Fotografía 10) o formando aglomerados entre sí. Como se comentó anteriormente, las partículas NTF están formados por un híbrido entre NT e hidroxiacetato de cobre, este último compuesto tienden a formar cintas como las mostradas en las fotografías [161,162,164,167].

La Fotografía 11 muestra la morfología de las partículas NTM. Se puede ver en A la una gran cantidad de partículas distribuidas sobre las partículas NT con un tamaño aproximado de 1 micrómetro formando algunos aglomerados de 10 micrones. Las fotografías B y C muestran las fotografías HR-TEM donde se distinguen partículas de un tamaño aproximado de 40 nm entre los nudos de los las partículas de a NT, esta morfología es semejante a lo que se ha reportado en la literatura para partículas de cobre soportada sobre nanotubos de carbono [121–126]. Según el

patrón de difracción correspondiente a las partículas NTM (Gráfico 4) las partículas descritas serían de Cu_2O .



Fotografía 11: Imágenes A) SEM; B) y C) HR-TEM de las partículas NTM.

Producto de la semejanza en la distribución de las cintas mostradas en la Fotografía 10 y la distribución partícula mostrada en la Fotografía 11, se puede inferir que las partículas de cobre provienen de una cinta que en el proceso de calcinación se plegó para formar una partícula compacta de Cu_2O . Así, partículas de cuprita más grandes son formadas por aglomerados de cintas y partículas más pequeñas por cintas aleatoriamente distribuidas en los aglomerados de NT.

4.2 Liberación de iones cobre desde todas las partículas en agua destilada

Es importante tener en cuenta que el objetivo de este trabajo es evaluar la acción antifouling de compósitos poliméricos, por lo que la cantidad de iones liberados por las partículas juega un rol muy importante en su acción biocida. Así los resultados se reportarán en términos de concentración de cobre liberada por las partículas en función de tiempo de inmersión y no en función del porcentaje de las partículas transformado.

Este capítulo comenzará con la comparación de la liberación de dos de las partículas que tienen diferencias de tamaño significativo, la partícula $Cu1$ de características nanométricas y la partícula $Cu3$ que tiene características micrométricas. Estos resultados serán críticamente evaluados con lo reportado en la literatura, especialmente con el trabajo [89] que estudia la liberación desde micro y nano partículas de cobre en agua destilada dadas las similitudes entre ambos sistemas.

En una segunda parte se medirá la liberación de cobre para todas las partículas en condiciones de lixiviación equivalente para comparar variables críticas como su nivel y velocidad. De esta manera se podrá evaluar si las partículas funcionalizadas son capaces de controlar la liberación de iones cúpricos.

Liberación a bajas concentraciones de partículas

El objetivo de esta sección es demostrar que partículas en suspensión interfieren en la determinación de iones cúpricos, para esto, como prueba preliminar de la

liberación de iones cobre, 12 mg de Cu1 fueron inmersos en 500 ml de agua destilada y sonicados por un minuto. La liberación de cobre fue medida en 1, 2, 3, 20, 26 y 49 horas después de la sonicación inicial a temperatura ambiente (25°C). Los resultados de la liberación de esta partícula en estas condiciones se muestran en Gráfico 5: la concentración de iones cobre aumenta abruptamente en la primera hora de inmersión bajando asintóticamente con el tiempo de inmersión llegando a un valor de 0,25 ppm. Esta tendencia en la disminución de la concentración de cobre es similar a la reportada en [89] para nanopartículas (Figura 27). El pH de la solución de ensayo se mantuvo en un nivel estable de 7,4.

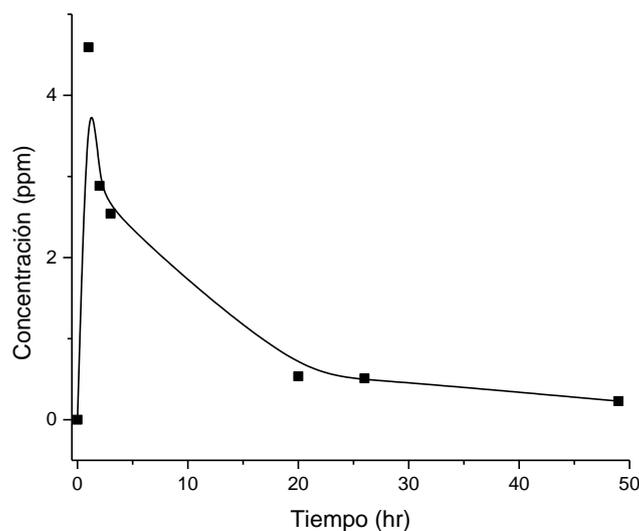


Gráfico 5: Liberación preliminar de iones cobre desde partículas Cu1 en las condiciones de liberación de bajas concentraciones de partículas, en tiempos 1, 2, 3, 20, 26, 49 horas de tiempo de inmersión.

Después del ensayo de liberación (49 horas), se tomó el recipiente con las partículas y el líquido de inmersión, sometiéndolos a sonicación durante 1 minuto. La concentración de cobre después de 1 hora fue 4,4 ppm. Paralelamente, 50 ml del líquido de ensayo fueron centrifugados durante 15 minutos a 17000 RPM y la concentración de cobre en el líquido sobrenadante fue determinado arrojando un valor de 0,41 ppm. Una vez determinada la concentración de líquido centrifugado, este fue sometido a sonicación por 1 minuto y la concentración de cobre fue determinada inmediatamente, arrojando un valor de 4,4 ppm. El ciclo de centrifugación/sonicación fue repetido un par de veces arrojando valores muy cercanos a los anteriormente mencionados (0,41 y 4,4 ppm). Como referencia del efecto de la centrifugación sobre nanopartículas suspendidas, se ha mostrado que la centrifugación en condiciones similares a las utilizadas es capaz de sedimentarlas dejando sólo los iones lixiviados [93,168].

Este resultado sugiere que el proceso de sonicación suspende las partículas de Cu1 y estas son medidas como cobre disuelto, sobreestimando la cantidad de cobre medido. Primero, la existencia de nanopartículas en solución en tiempos de

inmersión del orden de los ensayados en este experimento, es esperable según algunos resultados obtenidos en la literatura, por ejemplo: se encontraron partículas de cobre de 100 nm después de 48 horas inmersión, cuando se dispersaron 270 mg/l de nanopartículas de 80 nm en agua potable desclorizada [169]; se encontró que la absorbancia de una suspensión de 30 mg/l de partículas entre 15 y 350 nm disminuye en un 50% después de 5 horas de inmersión (Figura 46) por la existencia de partículas en suspensión en ese tiempo [170]; y se evaluó la sedimentación de varios óxidos metálicos de tamaño nanométrico mostrando que se requerirían entre 2 a 6 horas para sedimentar un 50% de las partículas en agua [171]. Segundo, la manera en que las nanopartículas interfieren en las determinaciones de cobre disuelto, se deben entender tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

a) La metodología para medir la concentración de cobre se basa en el uso de una sal de dietilamonio de ácido dietilditiocarbámico, la que forma un compuesto de coordinación de color amarillo con los iones de cúpricos con una máxima de absorción a 466 nm [89]. Este compuesto coloreado permite correlacionar la concentración de iones cobre con los valores de absorbancia obtenidos por un espectrofotómetro UV visible [172]. Esta metodología es equivalente a la utilizada en este trabajo, solo que se utilizó un complejante diferente para los iones cúpricos (Neocuproína) que también forma un compuesto amarillo [173]. En ambas metodologías el pH es disminuido para favorecer la formación de los compuestos de coordinación.

b) La solubilidad del cobre (Cuprosolvencia) depende de las especies que pueden formar compuestos de coordinación con los iones cúpricos, su presencia la aumenta ostensiblemente si sus constantes de complejación son elevadas.

En las determinaciones de cobre disuelto, se toman alícuotas de las soluciones ensayadas mezclándolas con soluciones de los compuestos de coordinación descritos. Estas alícuotas contienen tanto los iones que fueron liberados por las partículas como las partículas que permanecieron en suspensión en el respectivo tiempo de inmersión. Así, los compuestos de coordinación en un principio forman complejos con los iones lixiviados y producto de las condiciones ácidas o por la mayor solubilidad provocada por los compuestos de coordinación, las partículas de cobre son rápidamente degradadas liberando nuevos iones que se unen a los complejantes aumentando las medidas espectrofotométricas.

Este proceso de degradación y liberación de nuevos iones cúpricos fue observado empíricamente en las primeras horas de ensayo, cuando las alícuotas tomadas desde la suspensión mezcladas con las soluciones para determinar cobre, se tornaban amarillas mientras se hacían las medidas espectrofotométricas. Por lo tanto, la cantidad de cobre medida (Cu_T) consta de dos elementos, uno asociado a

los iones lixiviados por las partículas (Cu^{2+}) y otro a las partículas que permanecen en suspensión (Cu_p), según la Ecuación 5.

$$Cu_T = Cu_p + Cu^{2+} \quad \text{Ecuación 5}$$

Si el líquido de inmersión permanece en reposo, las partículas sedimentan con un perfil como el de la Figura 46, donde la cantidad de partículas que permanecen suspendidas disminuye exponencialmente alcanzando un nivel estable. La agudeza del decrecimiento mejora con la concentración inicial de partículas debido a que la agregación interpartícula aumenta. El nivel estable que se alcanza es atribuido a las partículas que pueden permanecer en suspensión a tiempos mayores debido a su tamaño y estabilidad coloidal [170,174,175]. Así, el componente Cu_p de la Ecuación 5 debe seguir este mismo perfil, explicando el decrecimiento exponencial en el Gráfico 5: la concentración de cobre atribuible a las partículas suspendidas decrece exponencialmente debido a la sedimentación de las partículas, llegando a un nivel estable en el tiempo.

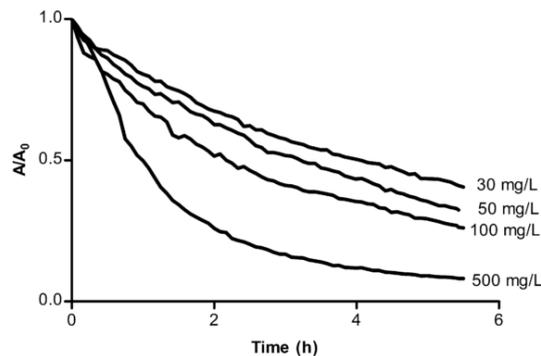


Figura 46: Curva de sedimentación de partículas de óxido de titanio de tamaño entre 15 y 350 nm en función de la concentración inicial de partículas [170].

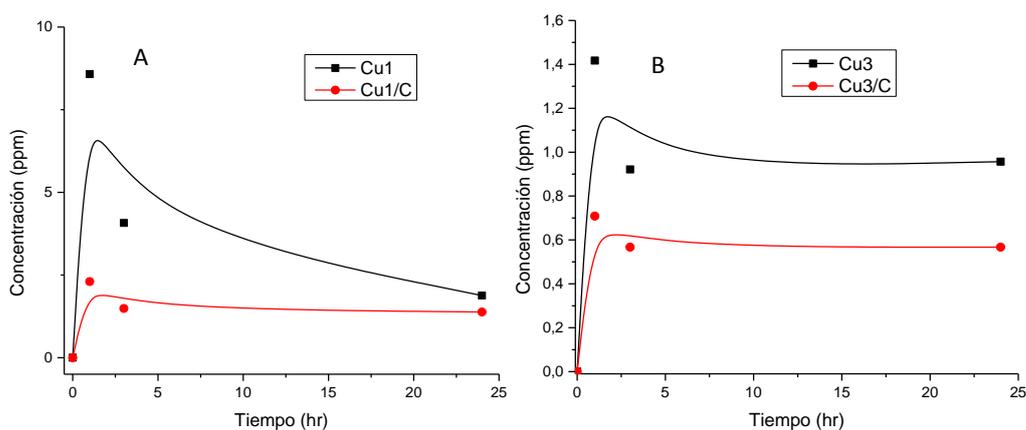


Gráfico 6: Liberación de iones cobre a bajas concentraciones de partículas para las partículas A) Cu1 y B) Cu2. La notación Cu1/C o Cu3/C significa que se tomaron 50 ml de la suspensión bajo estudio para someterlos a centrifugación (1700 RPM y 15 minutos) y sobre el sobrenadante de este líquido se midió la concentración. Una vez que se hicieron las determinaciones, el líquido fue devuelto a la suspensión original, previa sonicación.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores acerca de la sedimentación de partículas y su interferencia en las medidas de cantidad de iones cúpricos es que se repiten la experiencia para las partículas Cu1 y Cu3 tomando en cuenta la sedimentación de las partículas, sometiendo a centrifugación el sobrenadante de las suspensiones obteniéndose el Gráfico 6. Se puede observar que:

El efecto de aumento brusco de la cantidad de cobre es mayor en las partículas Cu1 que en las Cu3 debido al menor tamaño de las primeras, partículas más grandes sedimentan a una mayor velocidad y permanecen en suspensión un menor tiempo.

La cantidad de cobre medido en el sobrenadante centrifugado es siempre menor que el medido directamente en la suspensión, debido a la existencia de partículas estables en suspensión en el líquido sobrenadante que interfieren en las medidas.

Finalmente, la cantidad de iones cúpricos liberados por la partícula Cu1 alcanza un valor de 0,33 ppm y para la partícula Cu3 0,13 ppm, la diferencia se podrían deber a la diferencia de área entre las partículas. Se podría sospechar que la fase controlante de la liberación de iones cúpricos es la malaquita en las condiciones de acides ensayadas (pH=7,4) , debido a que su solubilidad es 0,27 ppm a un pH de 7,3 [176].

Antes de concluir, es importante hacer mención a un hecho que fue pasado por alto. En el Gráfico 5 el nivel de liberación alcanzado por las partículas fue de 0,25 ppm, cuando la suspensión después del experimento de liberación fue sonicada y luego centrifugada se obtuvo un valor de liberación de 0,41 ppm, nivel que se mantuvo estable después de los ciclos de sonicación/centrifugación. Esta diferencia en la liberación de iones debido a la sonicación, fue observada en [160] en un medio de cultivo rico en componentes orgánicos (DMEM y serum) como se muestra en la Figura 47, donde el proceso de sonicación provoca que la fracción de partículas disuelta alcance la unidad, esto se podría deber a la aceleración de la corrosión de las partículas en el medio de cultivo, disolviéndose debido a la mayor solubilidad del cobre en medios con alta carga orgánica. Por otro lado, se ve que independiente de la cantidad de partículas añadidas, la fracción que se solubiliza es siempre la misma, lo que sustenta el hecho de que la solución no está saturada de iones cúpricos, pudiendo disolver las partículas suspendidas si su corrosión es catalizada por una metodología agresiva como la sonicación.

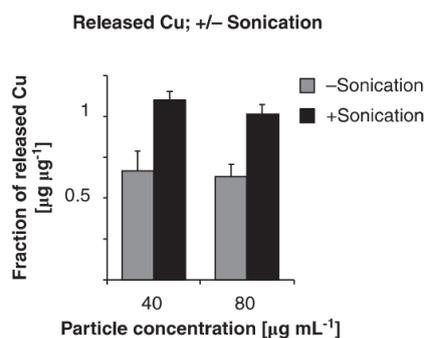


Figura 47: Efecto de la sonicación sobre el porcentaje de liberación desde nanopartículas de 100 nm en DMEM más serum en función de la cantidad de partículas añadidas [160].

Liberación a altas concentraciones de partículas

Antes de mostrar los resultados correspondientes a la liberación de iones, es preciso comprender la termodinámica involucrada en estos procesos, por lo que esta sección comenzará con su descripción. En forma posterior se hará el estudio exhaustivo de la liberación de las dos clases de partícula utilizadas: partículas de cobre metálico y soportes funcionalizado, para concluir con una comparación crítica de sus diferencias haciendo referencia al modelo termodinámico planteado.

Procesos de envejecimiento y cuprosolvencia

Cuando el cobre o alguna de sus sales son inmersos en agua sufren transformaciones químicas hasta que se forman especies termodinámicamente estables. Estos procesos, en el ámbito de la corrosión del cobre por liberación de iones cúpricos se denominan procesos de envejecimiento.

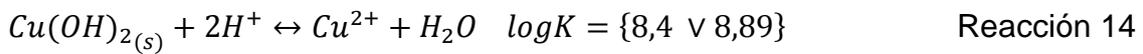
Los procesos de envejecimiento son fuertemente controlados por la temperatura, el pH, la cantidad de materia orgánica disuelta y el tiempo de inmersión. Así, dependiendo de estas variables, la solubilidad del cobre es descrita por distintas fases heterogéneas o controlantes. Por ejemplo, para niveles de envejecimiento altos, la solubilidad del cobre es descrita por la solubilidad de la tenorita con un valor de $\log K$ de 7,6, para niveles medios y bajos es descrita por hidróxidos de cobre con valores de $\log K$ entre 8,2-8,6 y 9,36 respectivamente. Estos cambios se deben a la formación de compuestos termodinámicamente más estables a través del reacomodo de la estructura cristalina del hidróxido. De la misma manera, si las condiciones de alcalinidad son adecuadas, la solubilidad del cobre es descrita por un modelo que utiliza como fase controlante a la malaquita [62,67–70,72,74,177–179].

Teniendo en cuenta los procesos de envejecimiento, se puede plantear un modelo de especiación simplificado en agua destilada, despreciando el aporte de la alcalinidad y de los iones cloruros. Así, la cuprosolvencia puede ser expresada por la Ecuación 6 [62,67–70,72,74].

$$[Cu]_T = [Cu^{2+}] + [Cu^{2+}]_{OH^-} \quad \text{Ecuación 6}$$

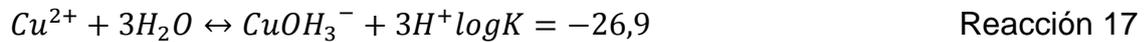
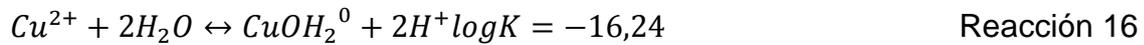
Donde $[Cu^{2+}]_{OH^-}$ representa la cantidad de iones cúpricos formando complejos con iones hidroxilo y $[Cu^{2+}]$ representa la cantidad de iones cúpricos libres.

En las condiciones de acides utilizadas en este trabajo (pH entre 5,5 y 7) y tomando en cuenta que la alcalinidad y cantidad de cloruros son cero, las fases controlantes o heterogéneas $CuO_{(s)}$ y $Cu(OH)_{2(s)}$ son las que con mayor probabilidad controlen la solubilidad del cobre según el modelo de envejecimiento descrito. Por lo tanto, la cantidad iones cúpricos puede ser expresada por la Ecuación 7 que es función de las constantes de equilibrio de las Reacción 13 y Reacción 14 [67,70].



$$[Cu^{2+}] = 10^{\log K} \cdot 10^{-2 \cdot pH} \quad \text{Ecuación 7}$$

Si se supone que solo los complejos cúpricos/hidroxilo de las Reacción 15, Reacción 16 y Reacción 17 con sus respectivas constantes de estabilidad tienen un aporte significativo a la solubilidad del cobre en agua destilada [62], la cantidad de iones cúpricos unidos a complejos hidroxilo puede expresarse por la Ecuación 8.



$$[Cu^{2+}]_{OH^-} = [Cu^{2+}] \cdot (10^{-7,96+pH} + 10^{-16,24+2 \cdot pH} + 10^{-26,9+3 \cdot pH}) \quad \text{Ecuación 8}$$

Luego, si se reemplaza la Ecuación 7 y Ecuación 8 en Ecuación 6, se obtiene la Ecuación 9 que describe la cuprosolvencia del cobre en ppm en función del pH.

$$[Cu]_T = 1,6 \cdot 10^{\log K - 5 - 2 \cdot pH} \cdot (1 + 10^{-7,96+pH} + 10^{-16,24+2 \cdot pH} + 10^{-26,9+3 \cdot pH}) \quad \text{Ecuación 9}$$

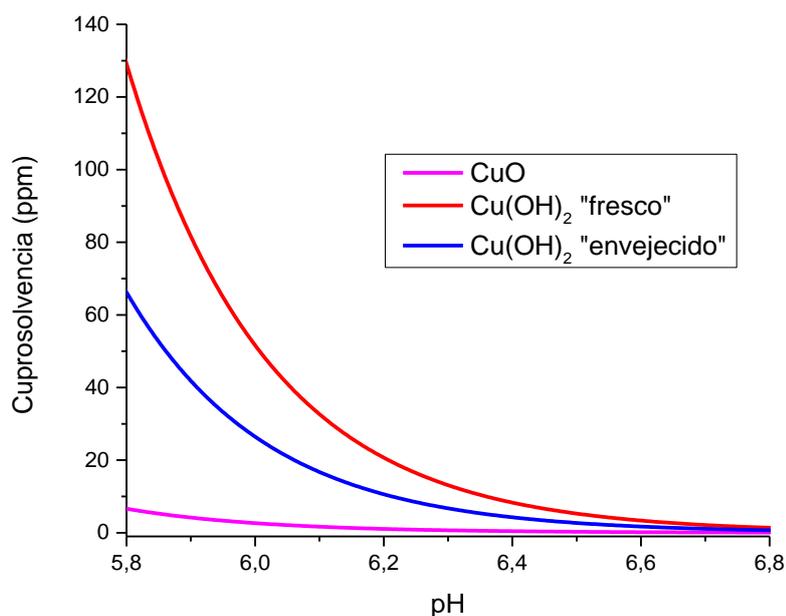


Gráfico 7: Cuprosolvencia del cobre en agua desionizada para tres fases controlantes distintas utilizando el modelo termodinámico de la Ecuación 9. La fase controlante tenorita tiene una $\log K = 7,6$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ "fresco" tiene una $\log K = 8,89$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ "envejecido" tiene una $\log K = 8,4$.

En el Gráfico 7 se muestra la cuprosolvencia del cobre en función del pH para fases controlantes o heterogéneas de interés utilizando la Ecuación 9: Independiente de la fase controlante, la cuprosolvencia aumenta abruptamente con la disminución del pH y las fases controlantes con mayores niveles de envejecimiento tienen niveles cuprosolvencia menores, pareciéndose a los de la tenorita. En base a estos resultados, si una fase controlante sufre un proceso de envejecimiento en un pH dado, los niveles de cobre disuelto deberían bajar [62,67–70,72,74,177–179].

Liberación desde partículas

El desarrollo y comprensión de los resultados experimentales relativos a la liberación de iones a altas concentraciones de partículas será dividido en tres partes. Las primeras dos versarán acerca de las curvas de liberación tanto de las partículas de cobre metálico y como de los soportes modificados caracterizando dos aspectos principales: las cinéticas de liberación y las causas de sus diferencias en la cantidad de iones liberados. En la parte final del capítulo se hará un análisis comparativo de los dos grupos de partículas en función de la hipótesis de trabajo "La incorporación de nanopartículas de cobre a superficies inorgánicas como (zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono) permite modular la liberación de iones cobres en comparación a las sales y micropartículas de cobre metálico" y de las diferencias encontradas entre el modelo termodinámico (Ecuación 9) y los resultados experimentales.

Partículas de cobre metálico

La liberación de iones cúpricos desde las partículas de cobre metálico Cu1, Cu2 y Cu3 se muestra en la Gráfico 8 con una concentración inicial de partículas de $1429 \mu\text{g}/\text{ml}$. La liberación de iones de las partículas Cu2 y Cu3 aumenta en las primeras 300 horas de inmersión estabilizándose en una concentración de 2,9 y 2,6 ppm respectivamente, para la partícula Cu1 la liberación aumenta hasta la hora 100 de inmersión estabilizándose en un nivel más bajo que el de las partículas Cu2 y Cu3 en una concentración de 0,9 ppm.

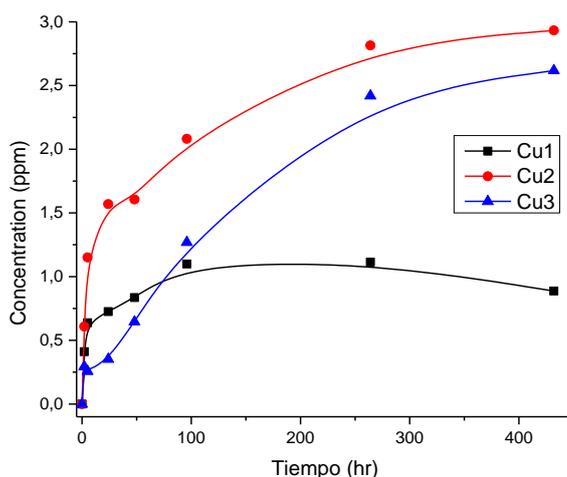
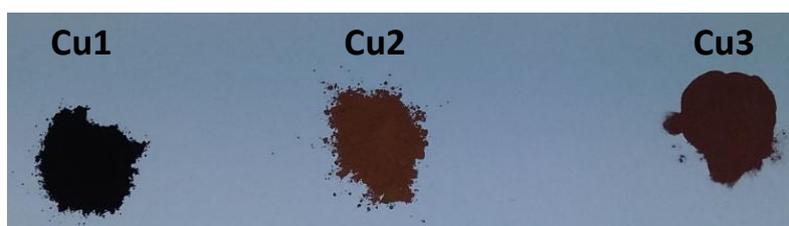


Gráfico 8: Liberación de iones cobre desde Cu1, Cu2 y Cu3 para altas concentraciones de partículas de cobre en agua desionizada, utilizando centrifugación de los sobrenadantes.

La diferencia en la velocidad que se alcanza al nivel estable de liberación desde las partículas Cu2 y Cu3 respecto a la partícula Cu1 se puede deber a sus diferencias de tamaño. Partículas de cobre con características nanométricas (Cu1) tienen cinéticas de corrosión y/o liberación de cobre más rápidas que su contraparte micrométrica debido a su mayor área por gramo, lo que se ve refrendado por distintos estudios: por ejemplo, nanopartículas son tóxicas en el estómago de ratas comparadas con micropartículas, pues las primeras se disuelven en ácido clorhídrico [93]; y nanopartículas liberan más iones cúpricos que micropartículas en DMEM [88].



Fotografía 12: Fotografía de las partículas de cobre Cu1, Cu2 y Cu3 utilizando una cámara convencional.

La diferencia en los niveles de liberación alcanzados por las partículas se puede deber a sus características superficiales, que pueden determinar la fase controlante

de la liberación de cobre. Las partículas Cu1 en su patrón de difracción de rayos X (Gráfico 1) muestran una marcada presencia de óxidos de cobre (Cuprita y Tenorita) en comparación a las partículas Cu2 y Cu3 que tienen los máximo respectivos significativamente más tenues. Esta diferencia en la proporción de óxidos es corroborada visualmente por el color marrón de las partículas Cu1 (Fotografía 12) comparadas con el color rojizo de las partículas Cu2 y Cu3.

Partícula	Cu1	Cu2	Cu3
pH	6,4	6,41	6,32

Tabla 6: Promedio de pH durante el tiempo de inmersión para las partículas, Cu1, Cu2 y Cu3 en los ensayos de liberación con alta concentración de partículas.

La presencia marcada del $CuO_{(s)}$ sobre la superficie de la partícula Cu1 puede implicar que este óxido controla la liberación de iones cúpricos. Utilizando esta suposición acerca de la fase controlante y el valor de pH informado en la Tabla 6, la cuprosolencia (o saturación de cobre) predicha por el modelo termodinámico es de 0,41 ppm.

Para el caso de la partícula Cu2, tomando en consideración el valor de pH informado en Tabla 6 y suponiendo como fase controlante de la liberación de iones cúpricos es un hidróxido de cobre de características “frescas” (Reacción 14, $\log K = 8,89$), la cuprosolencia predicha tiene un valor de 7,7 ppm.

A pesar de que Cu3 tienen características superficiales muy similares a Cu2, la suspensión de partículas Cu3 durante el ensayo esta se vuelve marrón (Fotografía 13), evidenciando un proceso de envejecimiento de esta partícula [62,67–70,72,74]. Este fenómeno puede ser causado por la formación de un hidróxido de cobre de características diferentes al formado en Cu2. Así, si se escoge un valor de constante de solubilidad de características “envejecidas” ($\log K = 8,4$) y tomando en consideración el valor de pH de la Tabla 6, la Ecuación 9 predice un valor de cuprosolencia de 3,7 ppm.

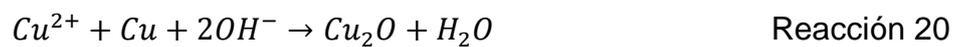
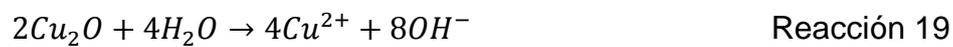


Fotografía 13: Fotografía comparativa del color de la suspensión de las partículas Cu3 al comienzo del ensayo y después de 168 horas.

Los valores predichos por el modelo termodinámico para cada partícula no coinciden exactamente con los experimentales, sin embargo, las tendencias encontradas son consistentes: La partícula Cu1 tiene una liberación

significativamente menor que las partículas Cu₂ y Cu₃ debido a su mayor proporción de tenorita que es la fase controla su liberación; las diferencias observadas en la liberación entre Cu₂ y Cu₃, se deben a las características más “frescas” del hidróxido que controla la liberación de la partícula Cu₂. Estas suposiciones acerca de la existencia de hidróxido como fase controlante, son soportadas por el hallazgo de hidróxido de cobre sobre partículas de cobre después de su inmersión en agua durante 320 horas de inmersión [89].

Por último, la forma de las curvas de liberación de las partículas Cu₁, Cu₂ y Cu₃ son características de un proceso de corrosión controlado por difusión, como se informa en trabajos previos [177,179,180], donde los iones cúpricos podrían reaccionar o ser generados en la superficie de las partículas por alguna de las siguiente reacciones químicas (Reacción 18, Reacción 19 y Reacción 20).



Este conjunto de reacciones para la generación y/o reacción de iones cúpricos desde las partículas de cobre metálico Cu₁, Cu₂ y Cu₃ están en concordancia con las reacciones propuestas para la corrosión de micro y nanopartículas en agua destilada [89].

Partículas modificadas

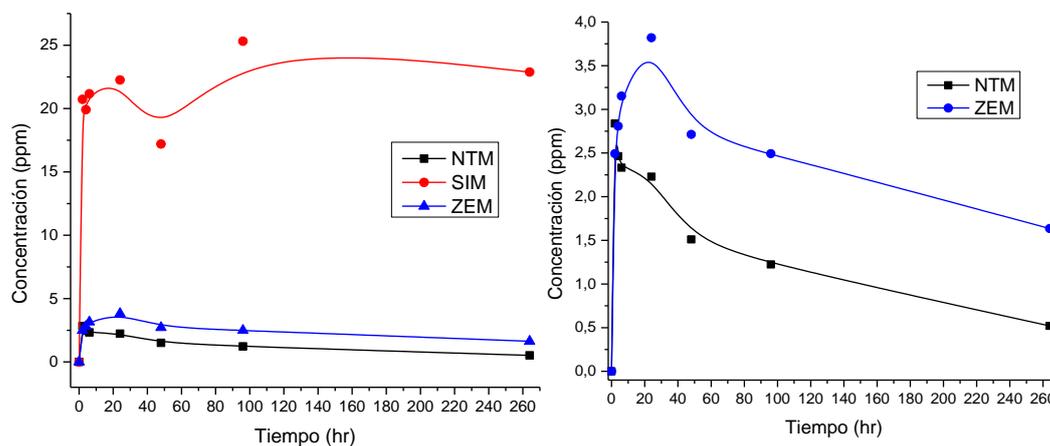


Gráfico 9: Liberación para altas concentraciones de partículas A) para las partículas NTM, SIM y ZEM, B) para las partículas NTM y ZEM.

Las liberaciones de cobre desde los soportes modificado SIM, ZEM y NTM se muestran en el Gráfico 9 con una concentración inicial de partículas de $1430 \mu g/ml$. La forma y el nivel de liberación alcanzados son muy diferentes entre las partículas: SIM alcanza un máximo de liberación de aproximadamente 23 ppm en la primera hora de inmersión que permanece estable durante todo el experimento, ZEM

alcanza un máximo de aproximadamente 3,8 ppm después de 24 horas de inmersión para luego disminuir gradualmente hasta un valor de 1,6 ppm y NTM alcanza un máximo de 2,5 ppm en la primera hora de inmersión para luego disminuir gradualmente hasta un nivel de 0,5 ppm.

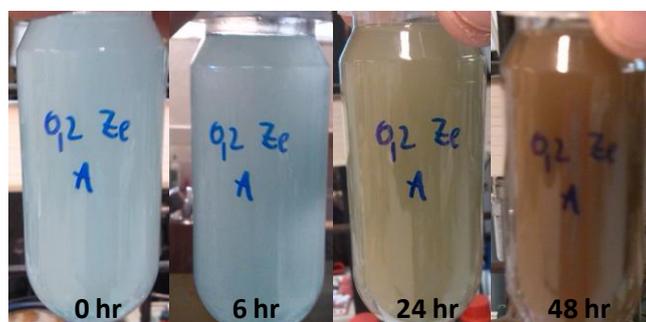
Partícula	SIM	ZEM	NTM
pH	5,89	6,74	6,58

Tabla 7: Promedio de pH durante el tiempo de inmersión para las partículas, Cu1, Cu2, Cu3, SIM, ZEM y NTM en los ensayos de liberación con alta concentración de partículas.

Tanto las partículas SIM y NTM alcanzan un máximo de liberación en la primera hora de liberación, lo que revela que sus mecanismos de liberación son similares en esta primera hora:

Para SIM se encontró hidróxido de cobre en su patrón de rayos X, lo que sugiere que su liberación tiene como fase controlante este hidróxido. Así, el brusco aumento en la primera hora se podría deber a la disolución de este hidróxido y el nivel alcanzado de 23 ppm a su cuprosolvencia. Esto último puede ser corroborado con el uso del modelo termodinámico propuesto y el valor de pH informado en la Tabla 7, que entrega un valor de liberación de 82,5 ppm suponiendo un hidróxido de cobre de características “frescas” ($\log K = 8,89$).

Para NTM se encontró Cu_2O en su patrón de difracción de rayos X. Parece tentador pensar que esta sería la fase que controla la liberación de iones, pero es necesario considerar la estabilidad de este óxido en las condiciones ensayadas. La teoría electroquímica predice que la cuprita se forma por la oxidación de cobre en agua según la Reacción 18 y luego esta puede oxidarse según la Reacción 19 para liberar iones cúpricos. Dado que sobre NTM no existe cobre metálico, los iones cúpricos deberían generarse en la primera hora de inmersión por la Reacción 19 y luego estos deberían precipitar sobre su superficie según el equilibrio de solubilidad de la Reacción 13, formando tenorita, que sería la fase que controla su liberación. Utilizando esta consideración para el modelo termodinámico y el valor correspondiente de pH de la Tabla 7, el modelo predice una cuprosolvencia de 0,2 ppm al final de experimento.



Fotografía 14: Fotografía comparativa del color de la suspensión de las partículas ZEM al comienzo del ensayo y después de 48 horas.

En la caracterización de las partículas ZEM no fue posible identificar alguna fase que pueda controlar su liberación, sin embargo se podría suponer la presencia de hidróxido de cobre de características frescas producto de las similitudes en su síntesis con SIM. Bajo este supuesto, el hidróxido de cobre pareciera estar presente dentro de las primeras 48 horas de inmersión debido al color azul de la suspensión (Fotografía 14), sufriendo un proceso de envejecimiento con el correr del tiempo evidenciado por el cambio de color de la suspensión. Los cambios en la liberación del cobre son consistentes con este proceso de envejecimiento: en las primeras 48 horas la liberación creciente se debe a la disolución del hidróxido de cobre fresco y la disminución posterior se debe a la precipitación de un hidróxido de características añejas. Así, al final del experimento la cuprosolvencia predicha para el experimento utilizando el pH de la Tabla 7 es de 0,9 ppm.

De manera equivalente a las partículas de cobre metálico, los valores predichos para la cuprosolvencia en las partículas modificadas no coinciden exactamente con los experimentales, sin embargo, las tendencias encontradas son consistentes con el modelo termodinámico: SIM tiene el mayor nivel de liberación debido al bajo valor de pH de su suspensión y a las características frescas de su fase controlante, NTM muestra los niveles de liberación más bajos debido a que su fase controlante es la tenorita y finalmente ZEM sufre un proceso de envejecimiento durante la inmersión lo que provoca que su fase controlante sea un hidróxido de características añejas bajando de esta manera sus niveles de liberación.

Análisis comparativo

Las diferencias entre los valores predichos por el modelo termodinámico de la Ecuación 9 y los encontrados experimentalmente para cada partícula se pueden deberse a tres causas principales [62,67–70,72,74]:

La primera tiene que ver con la cinética de los fenómenos de envejecimiento. Los tiempos necesarios para alcanzar los equilibrios termodinámicos para cada uno de los sistemas pueden ser mucho mayores a los tiempos utilizados en los ensayos de liberación. Es importante mencionar, que un factor que puede afectar fuertemente los tiempos para alcanzar estos equilibrios, es el tamaño de los cristales de los hidróxidos u óxidos que se encuentran sobre los soportes, pudiéndolos acortar si su tamaño es suficientemente pequeño (un aumento del área de contacto entre fases).

La segunda tiene que ver con las simplificaciones asumidas para describir la especiación del cobre, pudiendo ser importantes el aporte de especies como el CO_3^{2-} y HCO_3^- .

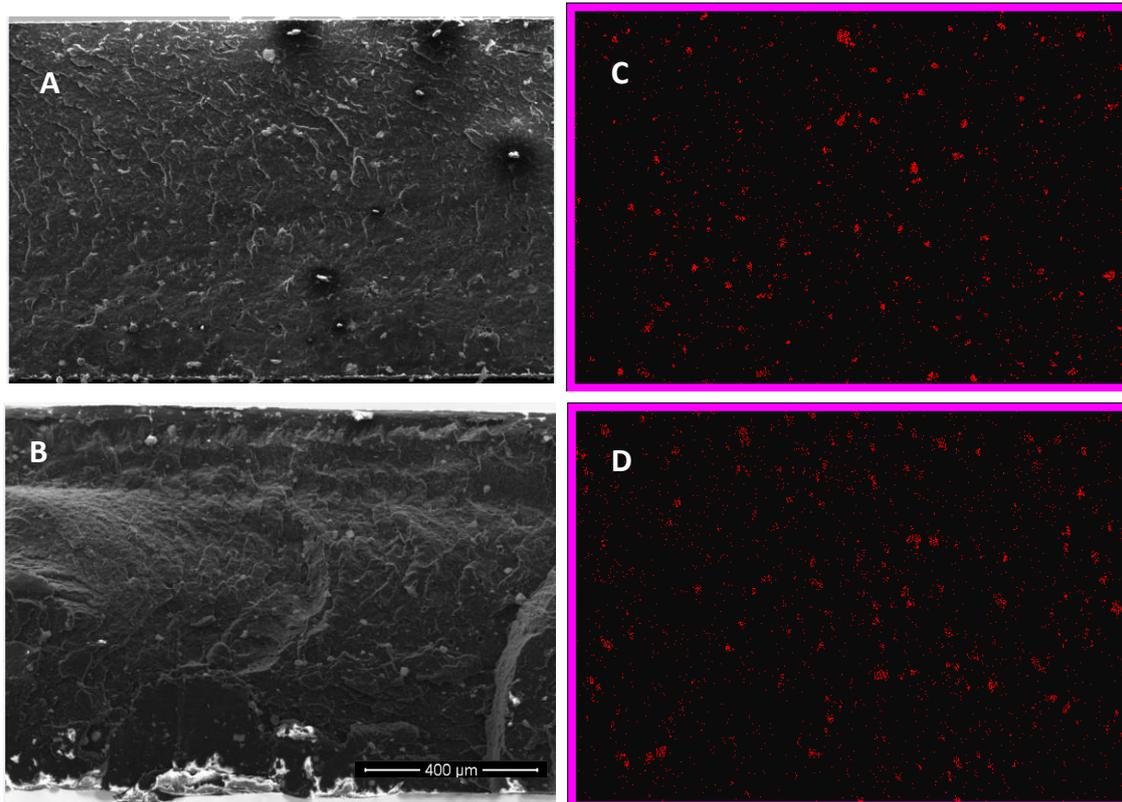
El tercer factor que puede influir en las incongruencias, es el valor de las constantes de equilibrio ($\log K$). Estas son fuertemente dependientes de las características de las fases controlantes y de la temperatura de los ensayos de liberación. Muchas de las fases controlantes en los sistemas utilizados tienen cristales de tamaño nanométrico, lo que puede producir serias perturbaciones tanto en los valores de las

contantes de equilibrio (efecto Kelvin) como en la velocidad de los procesos de envejecimiento. Por otro lado, se supuso que la temperatura en que se realizó los ensayos es de 25°C pudiendo ser diferente a la temperatura ambiente del laboratorio.

Finalmente, la hipótesis “La incorporación de nanopartículas de cobre a superficies inorgánicas como (zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono) permite modular la liberación de iones cobres en comparación a micropartículas de cobre metálico” es cierta dado que ambos tipos de partículas tienen un comportamiento corrosivo diferente: La velocidad de generación de iones cúpricos desde las micropartículas metálicas está limitada por la difusión de los iones cúpricos desde su superficie hasta el seno de la solución, tomando 100 horas para alcanzar su máximo de liberación, en cambio la máxima liberación desde las partículas funcionalizadas toma un máximo de 48 horas, producto de la disolución de los compuestos de cobre que se encuentran depositados en su superficie.

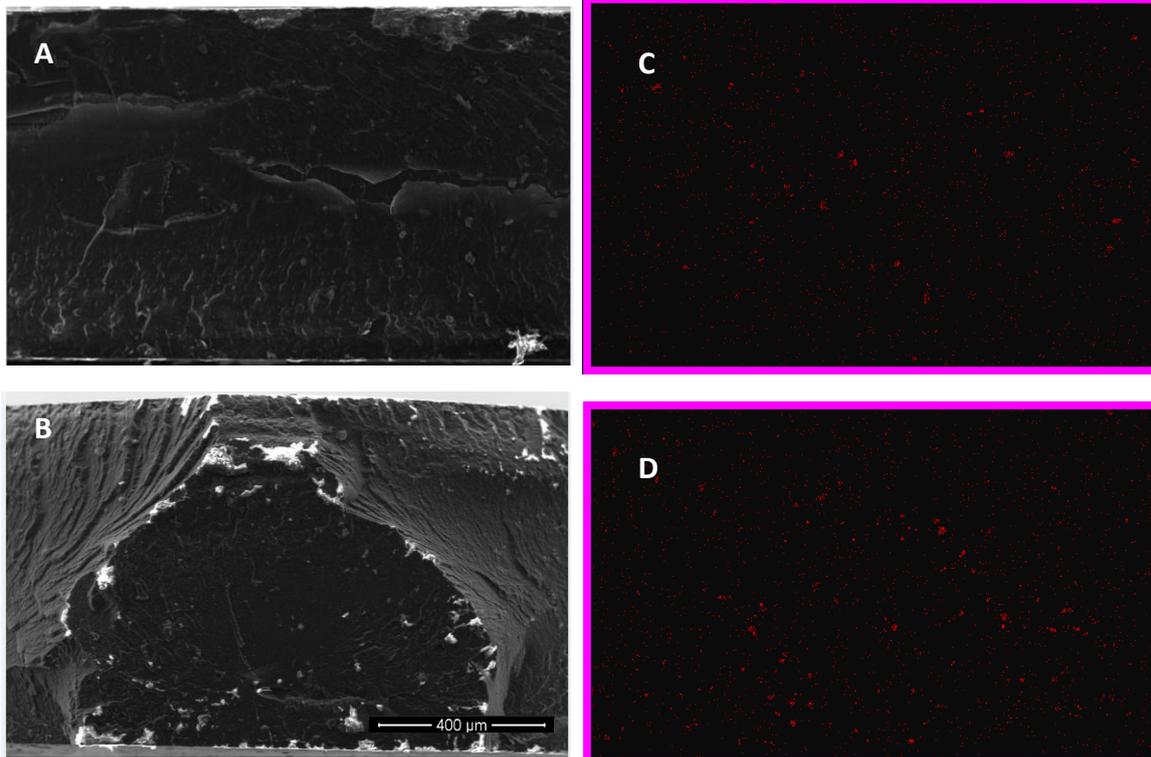
4.3 Compósitos HDPE y PA

Dada la gran cantidad de compósitos, se caracterizó en detalle el compósito con la partícula capaz de entregar la mayor cantidad de información del proceso de mezclado en fundido. La partícula Cu₃ es de tamaño micrométrico, por lo tanto es susceptible de ser observada mediante microscopía SEM y detectada por el análisis EDX. Así se procedió al estudio del compósito HDPE+Cu₃ y PA+Cu₃, evaluando el efecto de la metodología de mezclado y el cambio de polaridad en su dispersión.

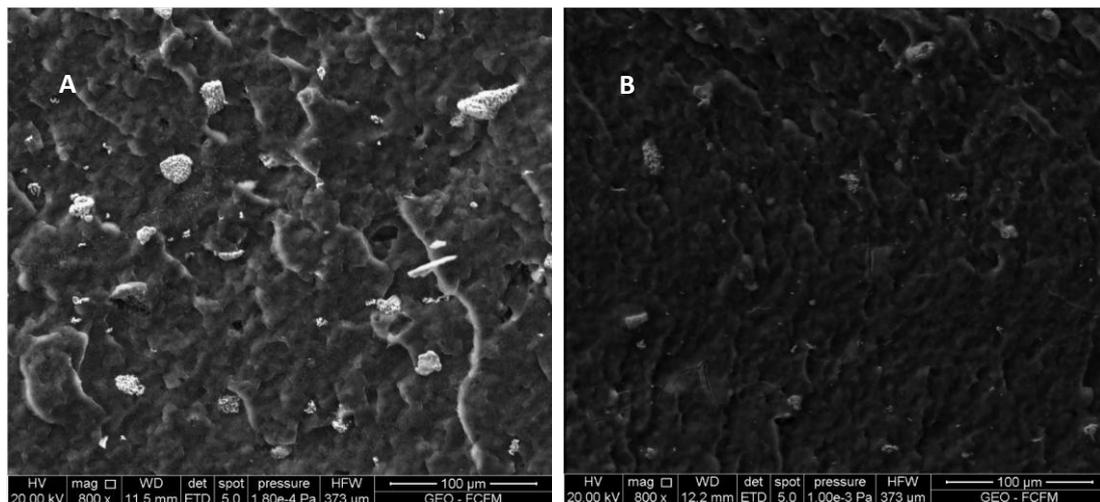


Fotografía 15: A y B Fotografía SEM de la zona de fractura de los compósitos de HDPE+Cu₃ con el proceso de mezclado simple y doble respectivamente: C y D mapeo de la distribución de cobre en las fotografías A y B respectivamente. La distribución de cobre se hizo utilizando el EDX disponible en el equipo SEM.

En las Fotografía 15 y Fotografía 16 se muestra imágenes SEM de la zona fractura de los compósitos HDPE+Cu₃ y PA+Cu₃ elaborados con dos procesos de mezclado distintos, uno simple donde se juntan las partículas con el polímero en la cámara de mezclado en fundido y otro doble donde se diluye un masterbatch de las partículas. Tanto para la matriz HDPE como para PA el proceso de mezclado doble visualmente no mejora la dispersión de las partículas Cu₃. En cambio, cuando se compara la dispersión de Cu₃ entre HDPE y PA, se ve que la dispersión es mucho mejor en PA. Este fenómeno se debe a la diferencia de polaridad de las matrices: el fenómeno de dispersión depende de la interacción entre el cobre y la matriz polimérica, el cobre tiene un mayor afinidad por sustancias polares como el agua producto de que tiene un ángulo de contacto mayor que el polietileno [146], de esta manera la fuerza que dispersa las partículas de cobre en PA es mayor que en HDPE produciendo mejores dispersiones. Estos resultados son consistentes con la mejora de la dispersión por la modificación superficial de nanotubos de carbono en PEG, donde los nanotubos de carbono tomaron características polares con el proceso de modificación, siendo de esta manera más compatible con el PEG [181].



Fotografía 16: A y B Fotografía SEM de la zona de fractura de los compósitos de PA+Cu3 con el proceso de mezclado simple y doble respectivamente: C y D mapeo de la distribución de cobre en las fotografías A y B respectivamente. La distribución de cobre se hizo utilizando el EDX disponible en el equipo SEM.



Fotografía 17: Fotografía SEM de los compósitos A) HDPE+Cu3 y B) PA+Cu3 elaborados con la metodología de mezclado simple.

En la Fotografía 17 se muestra una ampliación del corte transversal de las placas HDPE+Cu3 y PA+Cu3 elaboradas por el proceso de mezclado simple. En ambas fotografías se aprecia la existencia de partículas y aglomerados de Cu3 con morfología similar a las mostradas en la Fotografía 3. La cantidad de aglomerados visibles de partículas Cu3 en el compuesto de HDPE es mucho mayor que en el compuesto de PA. Así, estas imágenes están en concordancia con los mapeos mostrados en las Fotografía 15 y Fotografía 16 donde el compuesto de poliamida tiene mucha mayor dispersión.

4.3 Liberación de iones cobre desde compósitos en agua de mar sintética

Polaridad y tipo de relleno

Como se explico en la parte introductoria de este trabajo, la liberación de iones cúpricos desde compósitos poliméricos de cobre está compuestos por tres procesos elementales: Difusión de agua dentro del compósitos (hidratación y plastificación de la matriz polimérica); reacción del agua con las partículas metálica para producir iones; y migración de los iones producidos a través del compósitos hacia la solución. Estos procesos de difusión suceden en la porción interconectada amorfa del polímero y su etapa limitante es la hidratación de la matriz polimérica [136,138,140–143]. Así, cuando un compósito polimérico con partículas de cobre es inmerso en agua, la matriz polimérica va hidratándose lentamente desde la superficie exterior hacia la interior, el agua rápidamente reacciona con las partículas embebidas en el polímero que se encuentran en el camino de hidratación, liberando los iones cúpricos hacia el exterior de compósito. La reacción de corrosión en la porción hidratada continua hasta que el cobre presente se agota, de esta manera, si la solución en la que está inmerso el compósito no se encuentra saturada de iones cúpricos, la cantidad de iones liberados en cierto tiempo se relaciona de manera directa con la cantidad de compósito hidratado y la cantidad de partículas en la zona hidratada del compósito. Por lo tanto, a pesar de las particularidades relacionadas con la cuantía de la liberación de iones cúpricos de las partículas funcionalizadas y de cobre metálico en agua desionizada del capítulo anterior (Gráfico 8 y Gráfico 9), no deberían advertirse diferencias entre ambos tipos de partículas cuando estas sean incorporadas en los en el polímero si la solución que los baña no está saturada de iones cúpricos, debido a que la velocidad de hidratación limita la cinética de corrosión en ese caso.

Por otro lado, una de las características más destacadas del agua de mar es que su especiación y el pH se mantienen constantes en las condiciones ensayadas, debido a sus características de buffer [13]. Además producto de la gran cantidad de iones que se encuentran en ella, se esperaría que su cuprosolvencia sea mucho más alta que en agua desionizada. Así, cuando un compósito con partículas de cobre es inmerso en agua de mar, las condiciones relevantes para la corrosión por liberación de iones cúpricos permanecen constantes en la solución y todos los compósitos debieran tener un nivel máximo de liberación de iones cúpricos semejante (cuprosolvencia).

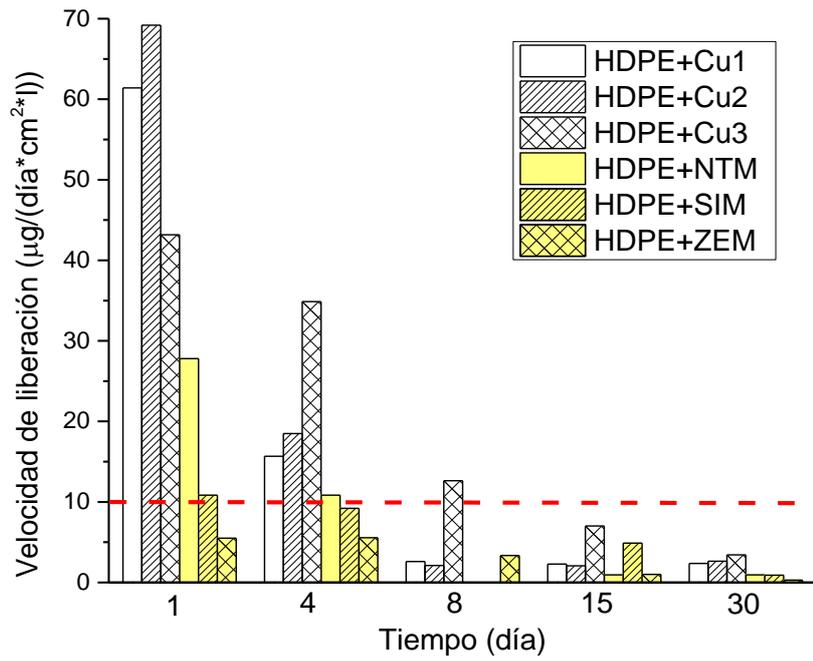


Gráfico 10: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos elaborados con HDPE y las partículas Cu1, Cu2, Cu3, NTM, SIM y ZEM. La línea roja representa la tasa mínima de liberación para tener acción antifouling [59].

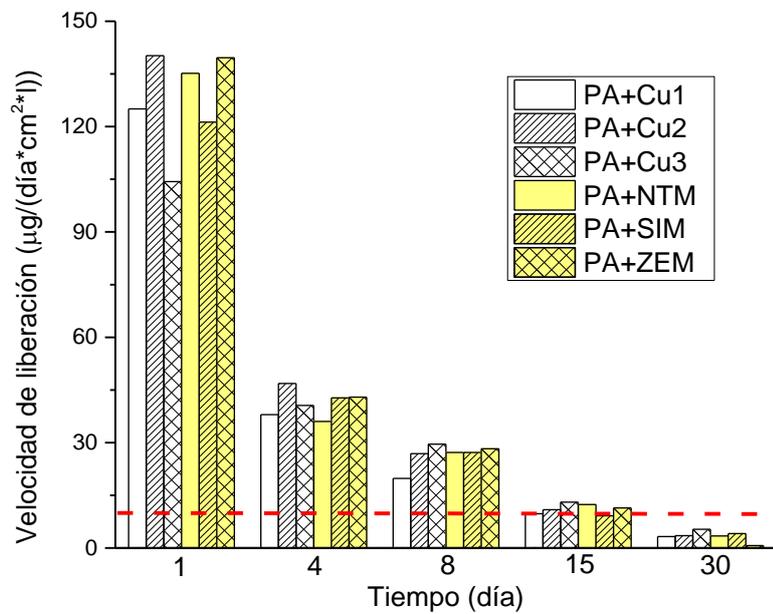


Gráfico 11: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos elaborados con PA y las partículas Cu1, Cu2, Cu3, NTM, SIM y ZEM. La línea roja representa la tasa mínima de liberación para tener acción antifouling [59].

Los Gráfico 10 y Gráfico 11 muestran el promedio de las tasas de liberación de iones cúpricos de los compósitos de la Tabla 4. En estos gráficos se pueden observar los siguientes 6 comportamientos generales:

1. *Las tasas de liberación desde los compósitos de PA son significativamente mayores que la de los compósitos de HDPE.*

Como se comentó, la liberación de iones cobre desde los compósitos con partículas basadas en cobre (Cu1, Cu2, Cu3, SIM, ZEM y NTM) se debe a las reacciones de oxidación de las partículas embebidas y a la difusión de los iones cúpricos generados de esta manera desde las partículas hacia el líquido de inmersión por la parte amorfa de la matriz polimérica. Como se comentó, estas reacciones se ven favorecidas en matrices más polares que tienen mayores niveles de hidratación [143]. Así, los mayores niveles de liberación desde los compósitos de PA respecto los con HDPE se debe a su mayor polaridad y capacidad de hidratación. De la misma manera, los compósitos de PA presentan tasas de liberación de iones cúpricos sostenidas sobre el nivel umbral de acción antifouling hasta el día 15, en cambio los compósitos de HDPE en el mejor de los casos superan el umbral hasta el día 8.

2. *Las tasas de liberación desde todos los compósitos disminuyen con el tiempo de inmersión independiente de la matriz polimérica y tipo de partícula.*

Los iones de cobre son producidos por la oxidación en medio acuoso de las partículas de cobre embebidas en los compósitos, siendo los fenómenos de hidratación la etapa limitante en su generación. La velocidad de hidratación decrece exponencialmente durante los primeros días de inmersión [143,146]. Por lo tanto, las altas tasas de liberación en el primer día de inmersión se deben a las altas tasas iniciales de hidratación y la disminución progresiva posterior es provocada por la disminución sucesiva de los niveles de captación de agua de la matriz polimérica.

3. *En HDPE, los compósitos con partículas de cobre metálico (Cu1, Cu2 y Cu3) en general tienen tasas de liberación mayores que los compósitos de partículas funcionalizadas (NTM, SIM y ZEM) en HDPE, siendo esta diferencia más marcada en los primeros días de inmersión.*

Se ha reportado que la incorporación de un relleno mejora la permeabilidad a agua del polipropileno y poliamida 6, además, la permeabilidad y el aumento de esta con las mayores cargas de relleno son mucho mayores en poliamida 6 debido a su mayor polaridad [182,183]. El aumento de captación de agua debido a los rellenos es causada por la formación de caminos (vacíos) dentro de la matriz polimérica por la cual pueden viajar las moléculas de agua, siendo la cantidad de caminos formados inversamente proporcionales a la densidad de los rellenos. Así, se esperaría que la incorporación de diferentes rellenos tales como partículas de cobre y partículas funcionalizadas mejoren los niveles de captación de agua en HDPE en distinta proporción dependiendo de sus densidades. La formación de estos caminos

vacios entre los rellenos y la matriz polimérica, se deben a la diferencia en los coeficientes de dilación térmica de ambos elementos del compósito, que provocan espacios vacíos por las diferencias de temperatura en el proceso de fabricación y falta de compatibilidad entre el relleno y la matriz polimérica [184].

Tomando en cuenta que las medidas de fluorescencia de rayos X para las partículas funcionalizadas (HDPE+NTM, SIM y ZEM) rodean el 20% en peso. Los compósitos elaborados con 10% en peso de dichas partículas, sólo tienen un 2% de cobre, en cambio, los compósitos elaborados con 10% en peso de partículas de cobre metálico (HDPE+Cu1, Cu2 y Cu3), tienen un 10% en peso de cobre. Como la tasa de liberación de iones cúpricos desde los compósitos está limitada por su velocidad de hidratación, el agua que hidrata la parte más externa del compósito con partículas metálicas está en contacto con una mayor cantidad de cobre posible de ser lixiviada, produciendo niveles de liberación mayores en esta clase de compósitos (Gráfico 10). Por lo tanto, si se desprecia el efecto del aumento de la captación de agua del relleno en los compósitos de HDPE (consistente con el menor efecto de los rellenos en la captación en un polímero menos polar que PA) [182,183], los elaborados con partículas funcionalizadas deberían tener un 20% de la liberación de los compósitos elaborados con partículas metálicas, explicando las liberaciones de los compósitos con las partículas ZEM y SIM (que rodean el 20% de la liberación de las partículas de cobre metálico) (Gráfico 10).

4. De todos los compósitos de HDPE, el elaborado con las partículas Cu3 muestra una tasa de liberación más controlada: A pesar de que HDPE+Cu3 no tienen la tasa de liberación más alta en la primera hora de inmersión, su liberación en tiempos sucesivos es mayor que el resto de las partículas, siendo el único compósito que supera el umbral para tener acción antifouling en el octavo día de inmersión.

El área por gramo de las partículas de cobre metálico es 4,8, 1,9 y 1,2 m^2/g para

Cu1, Cu2 y Cu3 respectivamente. Así Cu3 es la que tiene la menor, seguida muy de cerca por la partícula Cu2 y con un área mucho mayor Cu1. La forma de las partículas también es muy diferente, Cu1 y Cu3 tienen una forma irregular, en cambio Cu2 tiene forma esférica. Una de las particularidades de las esferas, es que es la forma geométrica que más disminuye la interacción interpartícula debido a que minimiza los puntos de contactos. Por lo tanto, se esperaría que la partícula Cu2 sea más fácil de dispersar que las otras.

A pesar de que la partícula Cu1 tiene un tamaño mucho menor que Cu2, sus compósitos de HDPE tienen tasas de liberación menores (Gráfico 10). Esta diferencia se podría deber a que el tamaño de los aglomerados de Cu1 en el compósito es mayor al tamaño de los aglomerados de Cu2 en su compósito. Aunque las partículas Cu1 son de menor tamaño que Cu2 (Tabla 2, Fotografía 2 y Fotografía 3), su forma irregular podría dificultar su dispersión, consiguiendo

aglomerados de mayor tamaño a los aglomerados de Cu₂, cuya dispersión es más fácil debido a su forma esférica.

La tasa más controlada de liberación de iones cúpricos del compuesto HDPE+Cu₃ podrían ser causado por un efecto modulador de las partículas Cu₃ en la velocidad de hidratación, debido probablemente a su mayor tamaño y forma irregular, que podrían propiciar la formación de caminos (vacíos) más largos para el viaje de moléculas de agua, disminuyendo de esta manera la velocidad de hidratación.

5. En HDPE, *el compuesto con partículas NTM presenta las tasas de liberación más altas en los primeros 4 días de inmersión.*

En el Gráfico 10 se observa que la liberación del compósitos HDPE+NTM es de aproximadamente un 40% de la liberación de los compósitos de partículas metálicas en los primeros 4 días de inmersión. Anteriormente se discutió que debido al porcentaje de cobre de las partículas funcionalizadas, los compósitos elaborados con estas partículas deberían tener un 20% de la liberación de los compósitos elaborados con las partículas metálicas. La morfología de la partícula NTM es muy diferente a la morfología de las partículas SIM y ZEM. Mientras las partículas SIM y ZEM son partículas esféricas de tamaño nano o micrométrico, la partícula NTM son tubos de 200 nm de largo con sólo algunos nanómetros de diámetro. Esta morfología alargada promueve la formación de espacios vacíos alargados para la difusión más rápida de agua dentro del compuesto, mejorando la captación de agua en las primeras horas de inmersión respecto a los compósitos con las partículas SIM y ZEM, explicando las altas tasa de liberación del compuesto HDPE+NTM [182].

6. En PA, *las tasas de liberación de las partículas modificadas alcanzan niveles equivalentes a las tasas de liberación de las partículas de cobre metálico.*

En los compósitos de HDPE, se mostró que las tasas de liberación de las partículas modificadas fueron más bajas que las partículas de cobre metálico (Gráfico 10). Se justificó que producto de la baja afinidad de la matriz polimérica (HDPE) por el agua, el efecto de los rellenos en el aumento de la captación de agua es menos significativo. Tomando en cuenta que la velocidad de hidratación determina la tasa de liberación de iones cúpricos, los mayores porcentajes nominales de cobre de los compósitos de partículas metálicas causan sus mayores tasas de liberación de iones cúpricos.

Como se comentó, el efecto del tipo de relleno sobre la captación de agua es dependiente de la polaridad de la matriz polimérica. La captación de agua cambia ligeramente con el tipo de relleno en una matriz apolar como el HDPE. Si la polaridad de la matriz polimérica es mayor (como es el caso de PA comparada con HDPE), su afinidad por el agua aumenta, cambiando en el mismo sentido el efecto del tipo de relleno [182,183]. El aumento del efecto de la hidratación por el cambio de polaridad de la matriz polimérica y su efecto en la liberación de iones cúpricos se discute a continuación:

Si la velocidad de hidratación es igual en los compósitos de partículas metálicas y modificadas, las primeras tendrían tasas de liberación mayores que las segundas, debido a sus porcentajes mayores de cobre (tasas de liberación en HDPE, Gráfico 10). Como ambos tipos de compósitos presentan tasas de liberación semejantes en PA (Gráfico 11), el menor porcentaje de cobre de los compósitos de partículas modificadas debe ser compensado por una mayor velocidad de hidratación en estos.

La permeabilidad y la captación de agua de compósitos mejora con el porcentaje en volumen de relleno, debido al aumento de los espacios vacíos dentro del compósito que posibilitan la difusión de agua [182,183]. De esta manera, para porcentajes en peso iguales, rellenos con densidades menores producirán un mayor volumen libre. Tomando en cuenta que la densidad de las partículas metálicas ($8,96 \text{ g/cm}^3$), es varias veces mayor a las partículas funcionalizadas (1.9, 2.65 y 1 para NTM, SIM y ZEM respectivamente), el aumento de la captación de agua en los compósitos de partículas funcionalizadas con PA se debe a la menor densidad de sus rellenos.

Finalmente, la liberación de iones cúpricos desde los compósitos con partículas basadas en cobre (Gráfico 10 y Gráfico 11) es muy diferente al encontrado en las partículas en agua desionizada (Gráfico 8 y Gráfico 9). Mientras las partículas inmersas en agua desionizada liberan iones cúpricos por procesos de corrosión al igual que las partículas embebidas en los compósitos, los niveles alcanzados por las primeras dependen del pH de la solución y la formación de una fase heterogénea sobre ellas, en cambio, los niveles de liberación de iones cúpricos alcanzados por las partículas en los compósitos depende de la cantidad de cobre y la capacidad de hidratación del material compuesto.

Procedimiento de mezclado, blendas y dos tamaños de partículas

El efecto del procedimiento de mezclado sobre la tasa de liberación de los compósitos elaborados con las partículas Cu1 se muestran en el Gráfico 12. Se observa que el procedimiento de mezclado doble baja la tasa de liberación en la primera hora de inmersión independiente de la matriz polimérica utilizada. Este efecto se revierte en el cuarto día de inmersión, para atenuarse en las medidas sucesivas.

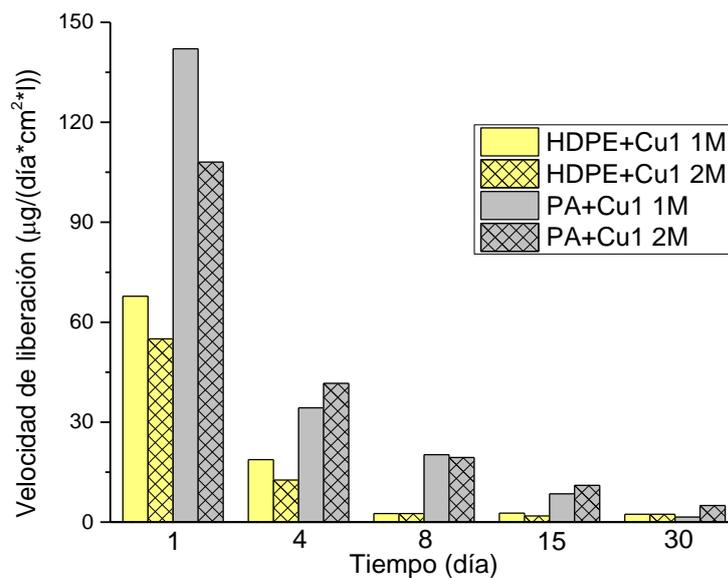


Gráfico 12: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu1 y PA+Cu1 con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.

El objetivo del procedimiento de mezclado doble es mejorar la dispersión de las partículas. El aumento de la dispersión provoca que el tamaño de los aglomerados de partículas de cobre dentro del compósito sea menor, aumentando el área activa a la oxidación y la cantidad de poros en la parte amorfa de la matriz, mejorando la captación de agua. De esta manera, se produciría un aumento en la cantidad de iones liberados [146]. Por lo tanto, las liberaciones mostradas en el Gráfico 12 deberían mejorar con el procedimiento de mezclado doble, independiente del tiempo de inmersión. Esta tendencia no se cumple para la primera hora de inmersión pero si para los tiempos sucesivos. Esta inconsistencia se puede deber a que el procedimiento de mezclado no tiene un efecto significativo sobre la dispersión de las partículas Cu1, como se encontró para los compósitos elaborados con las partículas Cu3, donde el mapeo de cobre del corte frontal del compósito no mostró un efecto significativo del procedimiento de mezclado (Fotografía 15 y Fotografía 16).

La atenuación del efecto del procedimiento de mezclado sobre la tasa de liberación con el tiempo de inmersión es consistente con la disminución en la velocidad de hidratación de los compósitos que limita la tasa de liberación de cobre.

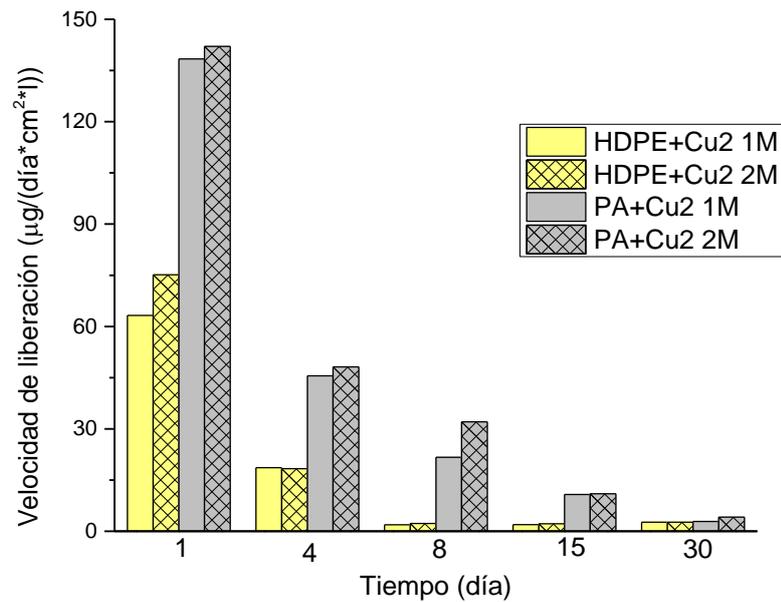


Gráfico 13: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu2 y PA+Cu2 con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.

El efecto del procedimiento de mezclado sobre los compósitos elaborados con las partículas Cu2 y Cu3 se muestran en los Gráfico 13 y Gráfico 14 respectivamente. Se observa que el efecto del procedimiento de mezclado es pequeño, lo que es consistente con el hallazgo mostrado en las Fotografía 15 y Fotografía 16 donde se observa que no existe un efecto significativo del procedimiento de mezclado sobre la dispersión de las partículas Cu3.

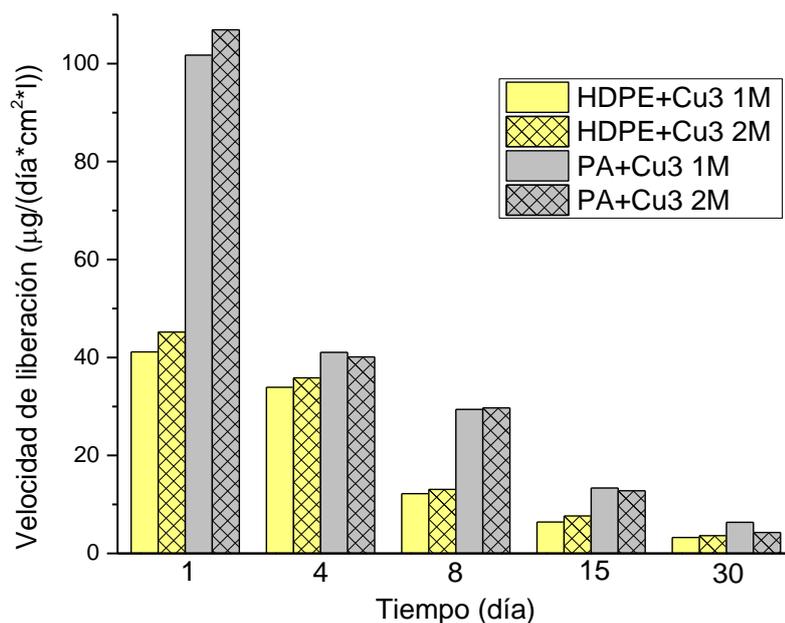


Gráfico 14: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu3 y PA+Cu3 con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.

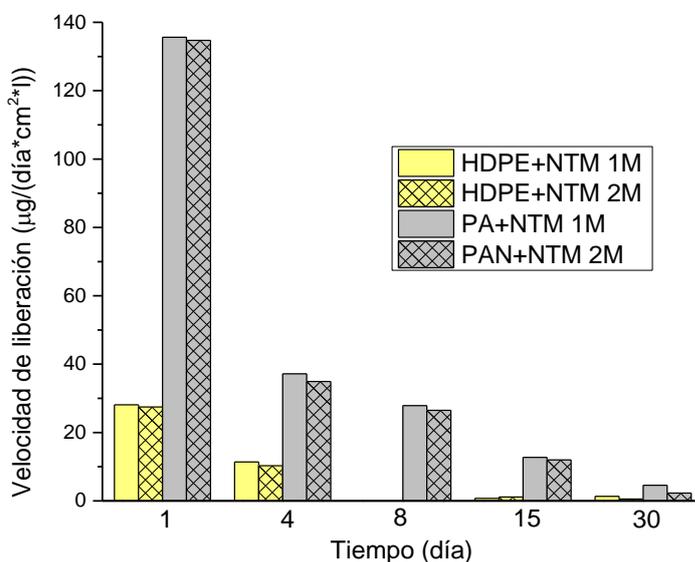


Gráfico 15: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+NTM y PA+NTM con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.

El efecto del procedimiento de mezclado sobre la tasa de liberación de los compósitos elaborados con las partículas NTM, SIM y ZEM se muestran en los Gráfico 15, Gráfico 16 y Gráfico 17. A pesar de que los niveles de liberación de los

compósitos de HDPE y ZEM son bajos, el procedimiento de mezclado doble mejora su liberación de iones cúpricos. Para el resto de los compósitos, el efecto del procedimiento de mezclado es despreciable, mostrando niveles de liberación similares para ambos procedimientos de mezclado.

La causa de que el procedimiento de mezclado produzca un efecto significativo sobre la dispersión de las partículas ZEM puede estar en su tamaño (Gráfico 17). ZEM dentro de las partículas funcionalizadas es la única de tamaño micrométrico, lo que implica que el área de contacto entre partículas es más baja que en el resto de las partículas, disminuyendo el efecto de las fuerzas de cohesión facilitando de esta manera su dispersión.

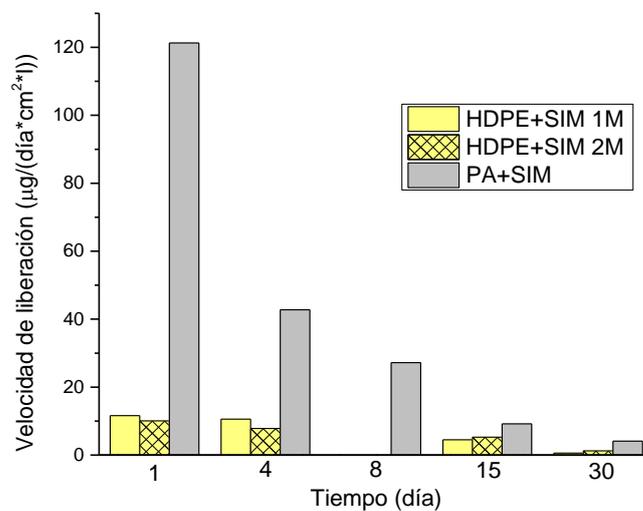


Gráfico 16: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+SIM y PA+SIM con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.

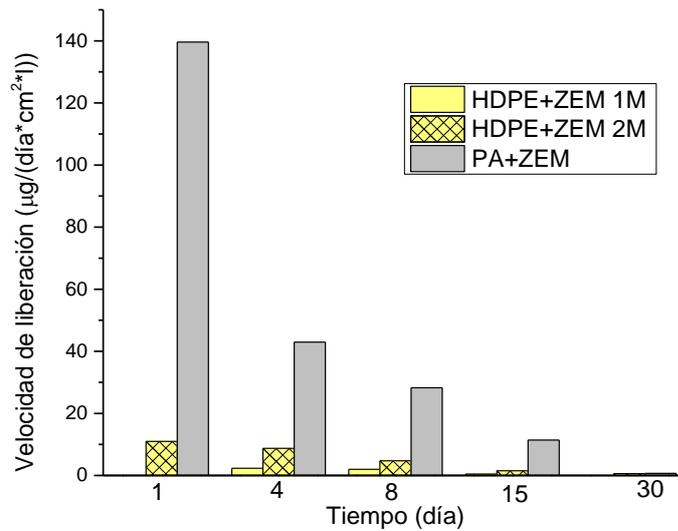


Gráfico 17: Tasa de liberación de cobre en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+ZEM y PA+ZEM con los distintos procedimientos de mezclado: 1M mezclado simple y 2M dilución del masterbatch respectivo.

En el Gráfico 18 se muestran las tasas de liberación para los compósitos de la Tabla 4 para los dos procedimientos de mezclado utilizados. Se observa que el procedimiento de mezclado doble mejora la tasa de liberación de iones cúpricos en todos los casos, con excepción del compósito HDPE+PP+Cu3. Este comportamiento es muy diferente al anteriormente reportado, donde el procedimiento de mezclado no tiene un efecto significativo sobre los compósitos de la Tabla 3. Estas diferencias podrían atribuirse a la incorporación de PP, que podría influir en la homogeneidad de los compósitos elaborados si estos son sometidos a un solo proceso de mezclado.

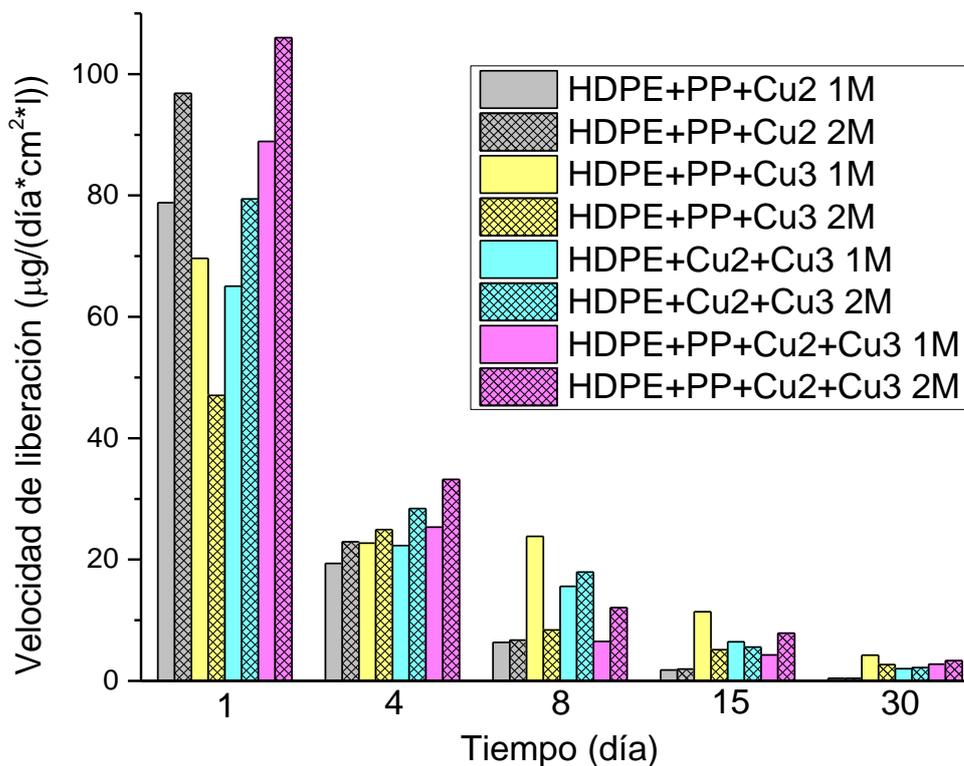


Gráfico 18: Tasa de liberación de iones cúpricos en agua de mar artificial desde los compósitos de HDPE+PP+Cu2, HDPE+PP+Cu3, HDPE+Cu2+Cu3 y HDPE+PP+Cu2+Cu3 para los distintos procesos de mezcla: 1M mezclado simple y 2M dilución de un masterbatch.

Mezcla de dos polímeros han sido utilizadas para modular las propiedades barreras de polímeros: Un polímero en mayor proporción actúa como matriz y el segundo polímero se distribuye en forma de partículas en el material compuesto. Estas partículas de polímero actúan como relleno, bajando la permeabilidad de solventes orgánicos por un aumento de la tortuosidad en blendas de 80%HDPE/20%PA [157]. Por otro lado, la captación de agua en compósitos mejora con el porcentaje en volumen de relleno (formación de espacios vacíos entre el relleno y la matriz polimérica para la difusión de agua en el compuesto) [182,183], por lo tanto la formación de una blanda de HDPE como matriz y PP como relleno mejoraría la capacidad de captación de agua del HDPE, induciendo de esta manera tasas de liberación de iones cúpricos mayores en sus compósitos.

Un procedimiento de mezclado doble debería disminuir el tamaño de las partículas de PP en las blendas HDPE/PP+ partículas de cobre, lo que ayudaría a aumentar los espacios vacíos para la difusión de agua en los compósitos, mejorando su captación de agua y así sus tasas de liberación, explicando las tendencias mayoritarias del Gráfico 18 respecto a esta variable.

Producto de la mejora en las tasas de liberación producidas por el procedimiento de mezclado en la mayoría de los compósitos del Gráfico 18 y para comprar el efecto de la incorporación de PP, se procedió a promediar las tasas de liberación de ambos procedimientos de mezclado e incluir el promedio de las tasas de liberación de los compósitos HDPE+Cu2 y HDPE+Cu3, obteniéndose el Gráfico 19 para los distintos tiempos de inmersión.

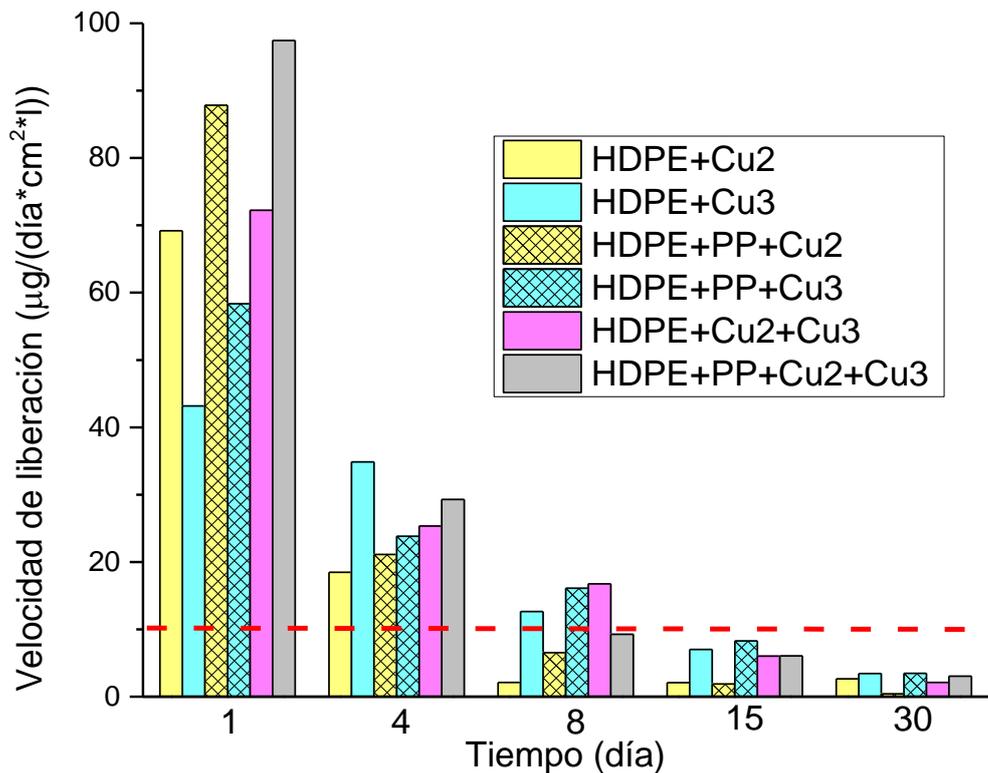


Gráfico 19: Tasa de liberación de iones cúpricos en agua de mar artificial desde los compósitos HDPE+Cu2, HDPE+Cu3, HDPE+PP+Cu2, HDPE+PP+Cu3, HDPE+Cu2+Cu3 y HDPE+PP+Cu2+Cu3. La línea roja representa la tasa mínima de liberación para tener acción antifouling [59].

En el Gráfico 19 se puede observar que:

La incorporación de PP en los compósitos de HDPE+Cu2 y HDPE+Cu3 mejora las tasas de liberación según el efecto esperado de relleno del PP que aumenta la captación de agua del compósito.

La liberación del compósito HDPE+Cu2+Cu3 en general se encuentra entre las tasas de liberación de los compósitos HDPE+Cu2 y HDPE+Cu3, teniendo tasas de liberación sobre el umbral de acción antifouling hasta el octavo día de inmersión. El compósito HDPE+Cu3 como se describió, presenta una tasa de liberación más controlada que los compósitos HDPE+Cu1 y HDPE+Cu2, así la incorporación de

Cu₃ en el compuesto de HDPE+Cu₂ ejerce un efecto modulador sobre su tasa de liberación de iones cúpricos.

Finalmente la incorporación de PP en el compuesto HDPE+Cu₂+Cu₃, produce un aumento de las tasas de liberación en las primeras 4 horas de inmersión, bajando bruscamente en tiempos sucesivos. Este comportamiento podría deberse a la disminución del tiempo que toma la matriz en alcanzar su nivel de saturación de agua (aunque este nivel sea mayor), debido a la presencia de partículas de PP que promueven la formación de espacios vacíos para la difusión rápida de agua en el compuesto.

Elección de compósitos para ensayos antifouling

La elección de los mejores candidatos para los ensayos antifouling basado en el criterio de superación del umbral de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{l}$, da como resultado un número de días en que cada compuesto comienza a liberar a tasas menores. Así, todos los compósitos de PA tienen tasas de liberación superiores al umbral hasta el día 15 de inmersión y sólo los compósitos HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+Cu₂+Cu₃ con HDPE superan este umbral hasta el día 8 de inmersión.

A pesar de que los compósitos de PA tienen potencialmente una acción antifouling más sostenida en el tiempo que los compósitos de HDPE, se escogieron estos últimos para los ensayos antifouling, debido a que este material es preferido en las redes de cultivo de peces. Por lo tanto, tomando en cuenta el criterio del umbral de acción antifouling, los compósitos escogidos son HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+PP+Cu₂+Cu₃, además de un blanco de HDPE para evaluar la efectividad de los aditivos.

Por otro lado, se escogieron adicionalmente dos compósitos HDPE+NTM y HDPE+ZEM utilizando dos criterios totalmente diferentes:

Las partículas NT han sido utilizadas como relleno para fabricar compósitos conductores de la electricidad [185–187], adicionalmente se ha reportado que la electricidad es capaz de inhibir el crecimiento de microorganismos [188–195]. Por lo tanto, se podrían fabricar compósitos conductores capaces de inhibir el crecimiento del fouling por la liberación de cobre (proceso de funcionalización) y por ser capaces de recibir una corriente eléctrica, teniendo un efecto antifouling “aumentado”. De esta manera el compuesto HDPE+NTM se escogió por su potencialidad como conductor eléctrico.

Producto del bajo costo de las partículas ZE y la facilidad con que esta partícula es funcionalizada (ZEM), su escalamiento industrial es sencillo y económico. De esta manera el compuesto HDPE+ZEM tiene una gran potencialidad económica, producto del que el relleno ZEM es de bajo costo.

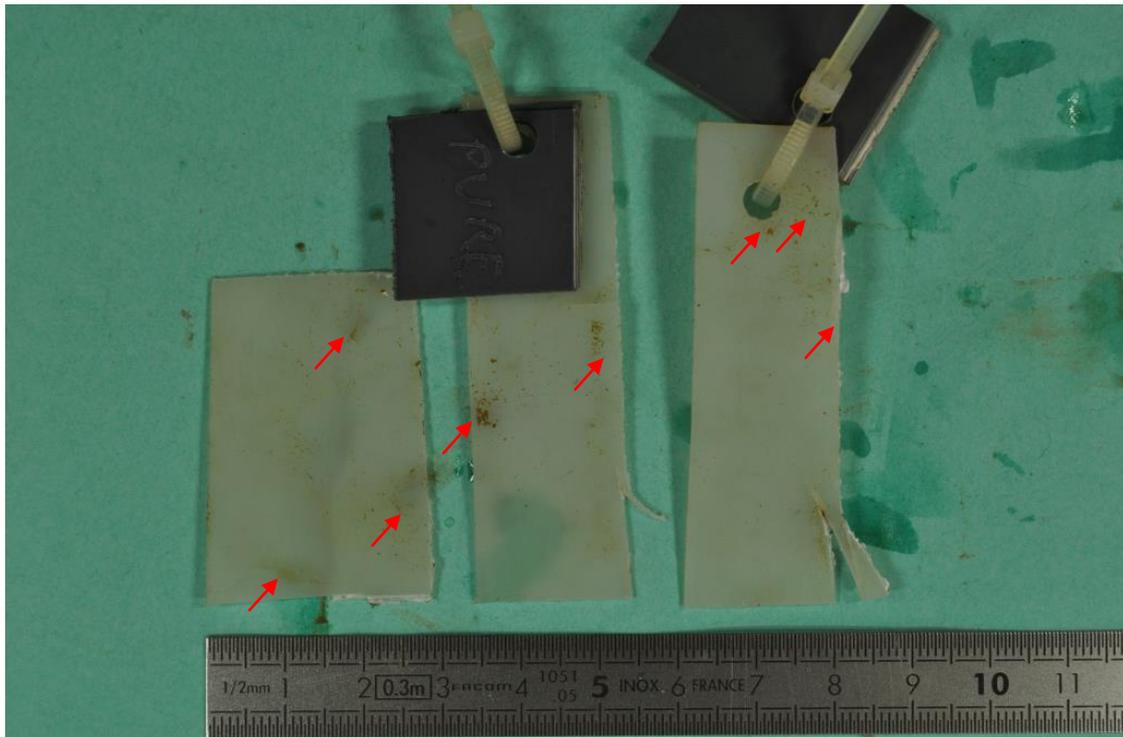
4.4 Estudio de las Propiedades Antifouling

El estudio de las propiedades antifouling de los compósitos constará de tres elementos: el primero consistirá de la inspección visual de las muestras después del tiempo de exposición; el segundo comparará las unidades formadoras de colonias formadas durante el experimento, para finalmente terminar con el análisis de los resultados obtenidos en función de las tasas de liberación de cada compósito y su efectividad antifouling.

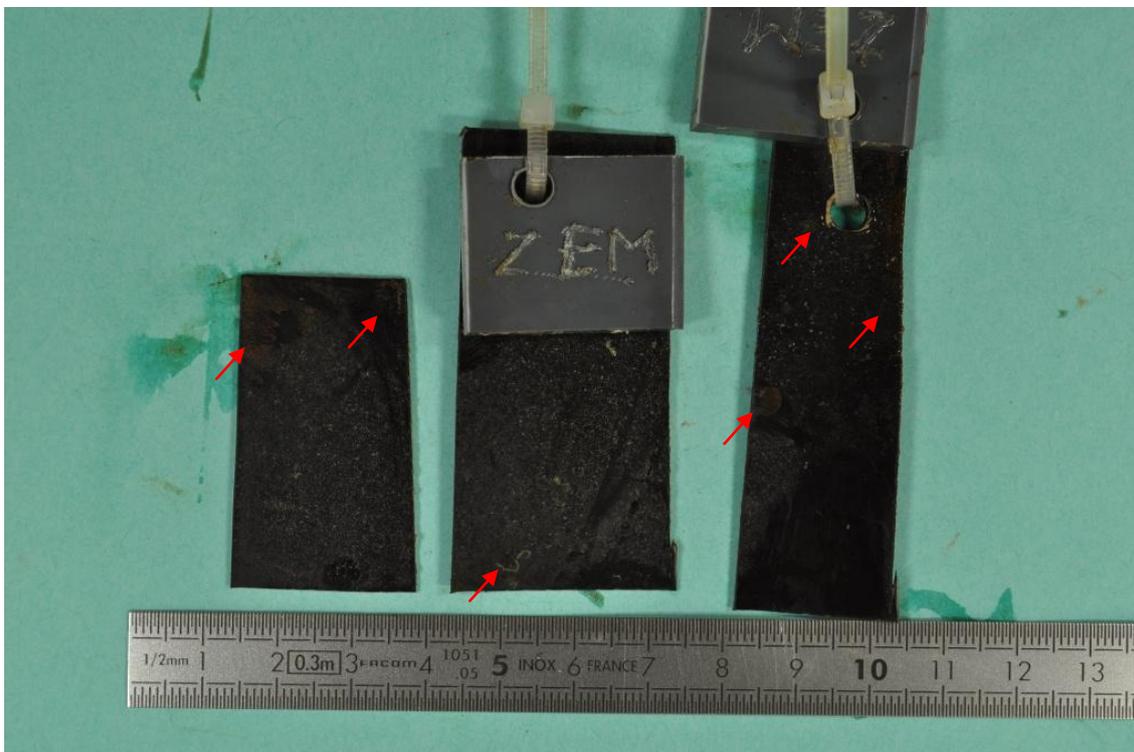
Las imágenes de las muestras HDPE, HDPE+ZEM, HDPE+NTM, HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+Cu₂+Cu₃ después del ensayo de efectividad antifouling se muestran en las Fotografía 19-Fotografía 23. En todas las muestras se puede observar una opalescencia blanca asociada a la deposición de sal, con excepción de Fotografía 18 dado su color blanquecino.

En las fotografías de las muestras HDPE y HDPE+ZEM (Fotografía 19 y Fotografía 20) se puede observar algunas incrustaciones verdes y marrones señaladas con flechas rojas presumiblemente asociadas al crecimiento de fouling. Por lo tanto desde el punto de vista cualitativo, los compósitos HDPE+NTM, HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+Cu₂+Cu₃ tienen acción antifouling durante los dos meses de inmersión.

4.4.1 Fotografías de las muestras después del tiempo de exposición



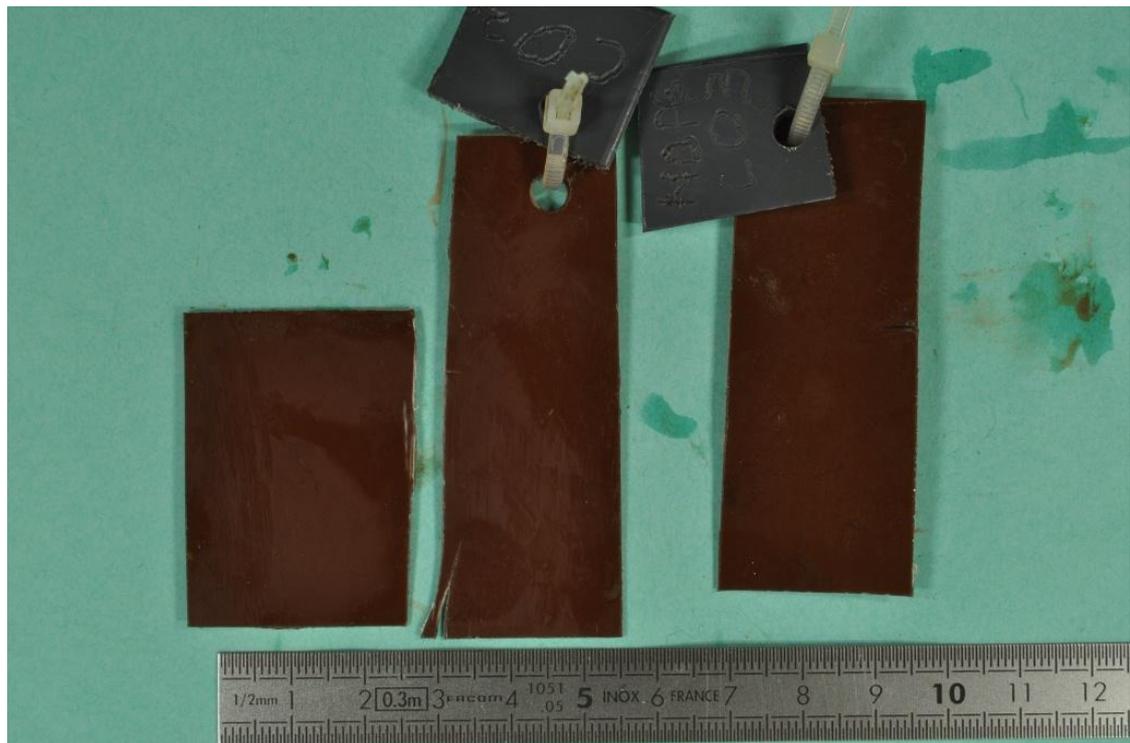
Fotografía 18: Muestra utilizada como control en ensayo antifouling, HDPE, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Las flechas rojas indican la presencia de incrustaciones verdosas.



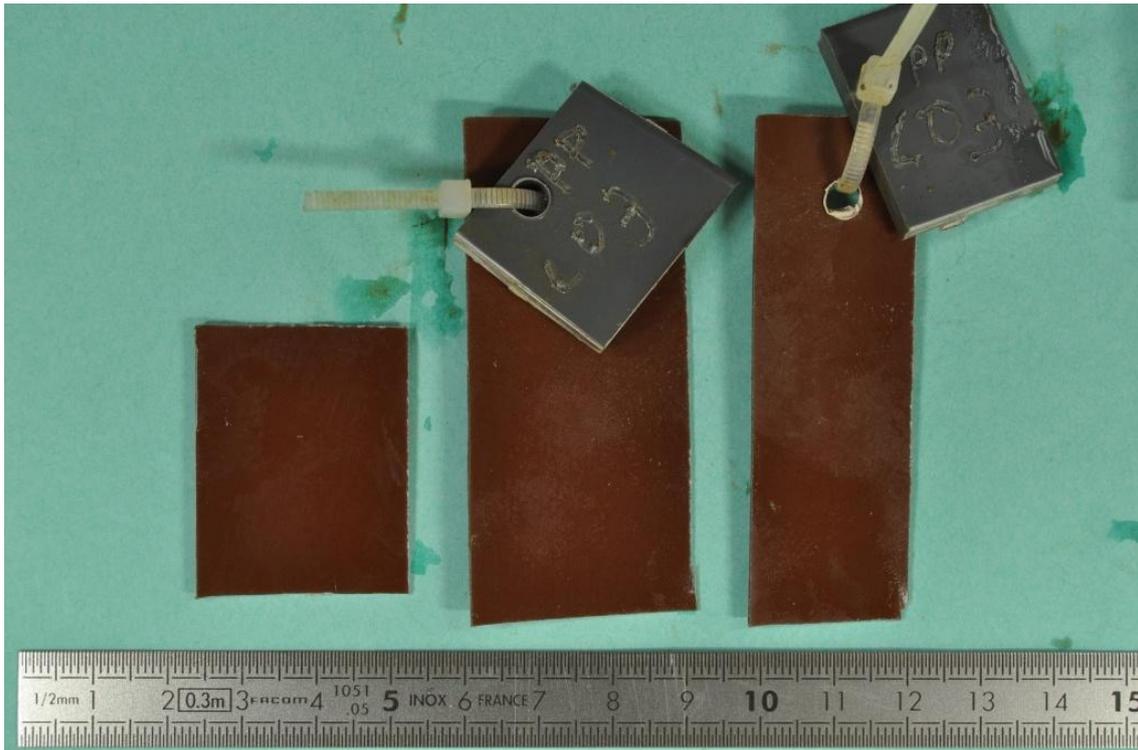
Fotografía 19: Muestra de mezcla HDPE+ZEM, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Las flechas rojas indican la presencia de incrustaciones marrones. Sobre la superficie también se observa una opalescencia blanca.



Fotografía 20: Muestra de mezcla HDPE+NTM, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.



Fotografía 21: Muestra de HDPE+Cu₃, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.



Fotografía 22: Muestra de la mezcla HDPE+PP+Cu₃, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.



Fotografía 23: Muestra de la mezcla HDPE+Cu₂+Cu₃, después del tiempo de exposición de dos meses en el estanque de recirculación. Sobre la superficie de la muestra se observa una opalescencia blanca.

4.4.2 Microscopía de Epifluorescencia

El Gráfico 20 muestra los resultados de las unidades formadoras de colonias por unidad de superficie (CFU) desde los compósitos HDPE, HDPE+ZEM, HDPE+NTM, HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+PP+Cu₂+Cu₃. Los compósitos con mayor y menor colonización son HDPE+PP+CO₂+CO₃ y HDPE+PP+CO₃ respectivamente. El blanco HDPE y el compósito HDPE+NTM muestran colonizaciones similares. Los compósitos HDPE+ZEM y HDPE+CO₃ presentan una colonización ligeramente superior al control HDPE. Según (Anexo 1) las diferencias observadas entre las muestras ensayadas no son significativas desde el punto de vista microbiológico.

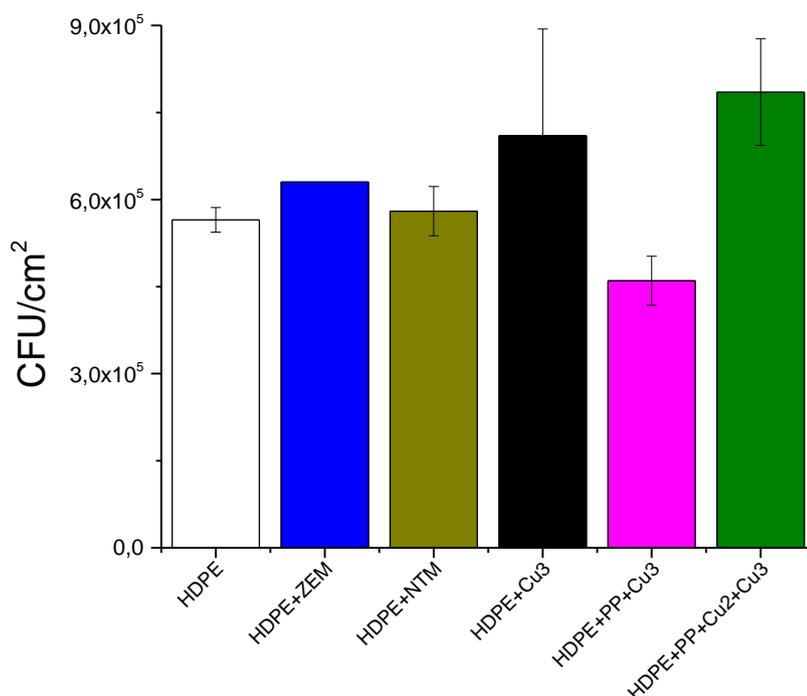


Gráfico 20: Resultados del conteo de las unidades formadoras de colonias desde cada de las muestras ensayadas en duplicado: HDPE, HDPE+ZEM, HDPE+NTM, HDPE+CO₃, HDPE+PP+CO₃ y HDPE+PP+CO₂+CO₃. Se muestran la desviación estándar de los datos como barras de error.

4.4.3 Análisis de eficiencia antibiofouling

Los resultados microbiológicos **cuantitativos** del Gráfico 20 muestran que todas las partículas añadidas en los compósitos HDPE+ZEM, HDPE+NTM, HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+Cu₂+Cu₃ no tienen una acción significativa en el crecimiento del fouling durante los dos meses de inmersión. Este resultado es consistente con el hallazgo que estos compósito tienen como máximo 8 días de acción bajo el criterio del umbral de acción antifouling. Por lo tanto, la causa de que los compósitos con partículas en base a cobre no tengan acción antifouling cuantitativa, se debe a que sus tasas de liberación solo son superiores al umbral de acción antifouling durante los primeros ocho días de inmersión, siendo necesario al menos que esta sea superior durante todo el tiempo de inmersión de los compósitos. La causa del decaimiento de las tasas de liberación de iones cúpricos

se debe a que está limitada por la captación de agua del compuesto, la cual disminuye abruptamente durante los primeros días de ensayo.

Por otro lado, desde el punto de vista **cualitativo**, los compósitos HDPE+NTM, HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+Cu₂+Cu₃ muestran inhibición del crecimiento antifouling por la ausencia de incrustaciones verdes o marrones sobre su superficie. Estas diferencias cualitativas pueden ser atribuidas a las tasas de liberación de iones cúpricos de los compósitos HDPE+Cu₃, HDPE+PP+Cu₃ y HDPE+Cu₂+Cu₃ las que se encuentran sobre el umbral de acción antifouling hasta el octavo día de inmersión o hasta el cuarto día para el compósito HDPE+NTM. En cambio, las tasas de liberación de los compósitos HDPE+ZEM y HDPE no mostraron tasas de liberación superiores al umbral de acción antifouling en ningún tiempo de inmersión ensayado. Este resultado es consistente con resultados anteriores, donde se analizó la acción antifouling en pinturas en una pruebas de campo de 6 meses, encontrando que las pinturas que mostraron las liberaciones de iones cúprico mayores tuvieron los mejores resultados antifouling por inspección visual [152]. Producto de las leves diferencias encontradas entre las muestras, es necesario un ensayo por un tiempo más prolongado para encontrar diferencias visuales más evidentes.

Antes concluir, es importante notar que el estudio de la acción antifouling de un material cuyo compuesto biocida es el cobre, es complejo, ya que debe considerar la sensibilidad de los organismos vivos presentes en el fouling, las especies químicas presentes en la solución y la cantidad de iones cúpricos que libera el material en las condiciones experimentales. Estas variables son consideradas en el “modelo del ligando biótico”, modelo utilizados por la EPA de Estados Unidos y la Unión Europea para evaluar la toxicidad del cobre en organismos acuáticos [12,26,47,51,57]. Sin embargo, dichos factores no se consideraron en el presente estudio debido a su complejidad. Por tal razón, para la realización de este estudio, sólo se consideró la tasa de liberación del material.

Por lo tanto, desde el punto de vista cuantitativo la hipótesis: “El desarrollo de compuestos de polietileno de alta densidad y compuestos de poliamida con incorporación de partículas de cobre metálico y soportes inorgánicos (zeolita, óxido de silicio y nanotubos de carbono) decorados con nanopartículas de cobre sobre su superficie, permitirá obtener materiales que presenten propiedades *antifouling*, lo que además dependerá de la matriz polimérica usada” no fue validada en las condiciones ensayadas.

Capítulo 5: Conclusiones

El objetivo del presente trabajo es elaborar un compuesto polimérico con partículas de cobre, que tenga acción antifouling, con aplicación a mallas de cultivo de salmonicultura. Para ello, primero se procedió a estudiar varios tipos de partículas de cobre adquiridas en el mercado y sintetizadas en el laboratorio, en relación a sus características químicas y morfológicas, para luego, describir su potencial como aditivos antifouling. Este proceso se realizó midiendo la cantidad de iones cúpricos que estas partículas liberan en agua desionizada, debido a que la acción antifouling se relaciona con la liberación de este ion. Posteriormente, se elaboró compósitos poliméricos de poliamida y polietileno con 10% en peso de las partículas, para luego, evaluar su potencial como compuesto antifouling, determinando su tasa de liberación de iones cúpricos, debido a que dicha propiedad está determinada por una tasa umbral de liberación de tales iones sobre la cual existe acción antifouling. Finalmente, tomando en consideración criterios económicos y químicos, se evaluó la acción antifouling de algunos compuestos cuantificando la cantidad de colonias formadas sobre los estos después de ser inmersos durante dos meses en un estanque con agua de mar. A partir del trabajo descrito, se arribó a las siguientes conclusiones:

Como **primer aporte de la tesis**, se logró la síntesis y caracterización de tres partículas de cobre soportado:

- Nanotubos de carbono multipared decorados con nano y micropartículas de Cu_2O .
- Hidróxidos de cobre depositado sobre nanopartículas de óxido de silicio.
- Sales de cobre depositadas sobre partículas de zeolita micrométricas.

Además se adquirió y caracterizó tres partículas de cobre metálico con morfología y tamaños diferentes.

Un segundo aporte de la tesis fue determinar que la velocidad en que los iones cúpricos liberados desde seis partículas (tres sintetizadas y tres adquiridas) en agua desionizada, es más lenta en el caso de las partículas sintetizadas, en relación a las adquiridas, debido a las diferencias de los mecanismos de liberación. La cantidad de iones cúpricos liberados, puede ser explicada utilizando un modelo, que supone una fase heterogénea en equilibrio con especies iónicas presenten en la solución.

Como tercer aporte se determinó que la tasa de liberación de iones cúpricos desde los compósitos en agua de mar, en el mejor de los casos se encuentra sobre el umbral de acción antifouling hasta el quinceavo día. Además, dicha tasa mejora con el aumento de la polaridad de la matriz polimérica, el aumento del porcentaje de cobre de los rellenos y la disminución de la densidad de los mismos.

El **cuarto aporte** dice relación con la acción antifouling de los compósitos de polietileno ensayados, encontrando que no existen diferencias significativas en el número de colonias formadas entre las muestras y el blanco utilizado. Este

resultado podría explicarse por el hecho de que los compósitos en estudio sólo superan el umbral de acción antifouling hasta el día 8 de inmersión, teniéndolas que superar al menos por el periodo ensayado de dos meses. Por lo tanto, se puede establecer que los compósitos de polietileno tanto de partículas adquiridas, como partículas sintetizadas, no tienen acción antifouling en las condiciones ensayadas.

Finalmente, debido a que la liberación de iones cúpricos depende de la cantidad de agua que capta el compósito, la incorporación de aditivos que la moderen, como las fibras de celulosa [196], debería prolongar el tiempo en que la tasa de liberación de iones cúpricos se encuentra sobre el umbral de acción antifouling, por lo que es posible esperar una mejora del desempeño antifouling del material. En esta dirección, sería de interés estudiar el efecto que tiene la incorporación de fibras de celulosa a los compósitos con partículas de cobre.

Glosario y Nomenclatura

EPS: Sustancia polimérica Extracelular.

DAPI: 4',6-diamidino-2-phenylindole.

PSU: Unidades de Salinidad Práctica.

TBT: Tributilestaño.

SPC: Copolímero de auto-pulido.

w.t %: Porcentaje en peso.

AcH: Acetato de cobre.

EtOH: Etanol.

SI: Partículas de óxido de silicio.

ZE: Partículas de zeolita.

NT: Nanotubos de carbono multipared.

Cu1: Partícula de cobre sub-micrométrica.

Cu2: Partícula esférica de cobre micrométrica.

Cu3: Partícula laminar de cobre micrométrica.

RPM: Velocidad de centrifugación en revoluciones por minuto.

PA: Poliamida.

HDPE: Polietileno de alta densidad.

PP: Polipropileno.

Bibliografía

- [1] A. Sapkota, A.R. Sapkota, M. Kucharski, J. Burke, S. McKenzie, P. Walker, R. Lawrence, *Environ. Int.* 34 (2008) 1215.
- [2] F. Asche, K.H. Roll, R. Tveteras, *J. Environ. Econ. Manage.* 58 (2009) 93.
- [3] R. a Braithwaite, L. a Mcevoy, N. Atlantic, F. College, P. Arthur, *Marine Biofouling on Fish Farms and Its Remediation*, 2005.
- [4] A.H. Buschmann, F. Cabello, K. Young, J. Carvajal, D.A. Varela, L. Henríquez, *Ocean Coast. Manag.* 52 (2009) 243.
- [5] G. Barrett, M.I. Caniggia, L. Read, *World Dev.* 30 (2002) 1951.
- [6] A.H. Buschmann, D.A. López, A. Medina, *Aquac. Eng.* 15 (1996) 397.
- [7] J.R. Barton, A. Fløysand, *Glob. Environ. Chang.* 20 (2010) 739.
- [8] J.R. Barton, *Geoforum* 28 (1997) 313.
- [9] L. Burridge, J.S. Weis, F. Cabello, J. Pizarro, K. Bostick, *Aquaculture* 306 (2010) 7.
- [10] D.W. Cole, R. Cole, S.J. Gaydos, J. Gray, G. Hyland, M.L. Jacques, N. Powell-Dunford, C. Sawhney, W.W. Au, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 212 (2009) 369.
- [11] F. D'Souza, A. Bruin, R. Biersteker, G. Donnelly, J. Klijnstra, C. Rentrop, P. Willemsen, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 37 (2010) 363.
- [12] S. Brooks, M. Waldock, *Adv. Mar. Antifouling Coatings Technol.* (2009) 492.
- [13] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, *Prog. Org. Coatings* 50 (2004) 75.
- [14] R.A. Braithwaite, M.C.C. Carrascosa, L.A. McEvoy, *Aquaculture* 262 (2007) 219.
- [15] J. Madin, V.C. Chong, B. Basri, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 83 (2009) 19.
- [16] S.L. Hodson, T.E. Lewis, C.M. Burke, *Aquaculture* 152 (1997) 77.
- [17] J. Guenther, E. Misimi, L.M. Sunde, *Aquaculture* 300 (2010) 120.
- [18] R.M. Donlan, <http://www.cdc.gov/ncidod/EID/vol8no9/02-0063.htm> 8 (2002) 881.
- [19] D. Lindsay, a. von Holy, *J. Hosp. Infect.* 64 (2006) 313.
- [20] I.W. Sutherland, *Trends Microbiol.* 9 (2001) 222.
- [21] L. Hall-Stoodley, J.W. Costerton, P. Stoodley, *Nat. Rev. Microbiol.* 2 (2004) 95.
- [22] N. Høiby, T. Bjarnsholt, M. Givskov, S. Molin, O. Ciofu, *Int. J. Antimicrob. Agents* 35 (2010) 322.
- [23] D. De Beer, R. Srinivasan, P.S. Stewart, *Appl. Environ. Microbiol.* 60 (1994) 4339.
- [24] S. Abarzua, S. Jakubowski, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 123 (1995) 301.
- [25] M. Candries, *Paint Syst. Mar. Ind. Notes to Complement Extern. Semin. Antifouling* (2000) 1.
- [26] K. a. Dafforn, J. a. Lewis, E.L. Johnston, *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 453.
- [27] S.L. Hodson, C.M. Burke, E. Thomas, *Biofouling* 9 (1995) 37.
- [28] C. Powell, *Corros. Manag.* (2005) 8.
- [29] J.K. Greene, R.E. Grizzle, *Aquaculture* 262 (2007) 289.
- [30] N. Dubost, G. Masson, J.C. Moreteau, *Aquaculture* 143 (1996) 303.
- [31] J. Guenther, C. Carl, L.M. Sunde, *Aquaculture* 292 (2009) 252.
- [32] S.L. Hodson, C.M. Burke, A.P. Bissett, *Aquaculture* 184 (2000) 277.
- [33] F.L. LaQue, W.F. Clapp, *Trans. Electrochem. Soc.* 87 (1945) 103.
- [34] G.L. Pickard, W.J. Emery, *Descriptive Physical Oceanography: An Introduction*, Fourth, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [35] W. Song, K. Peng, J. Xiao, Y. Li, Z. Wang, X. Liu, M. Fu, S. Fan, M. Zhu, R. Li,

- Estuar. Coast. Shelf Sci. (2014).
- [36] S. Fan, M. Fu, Z. Wang, X. Zhang, W. Song, Y. Li, G. Liu, X. Shi, X. Wang, M. Zhu, Estuar. Coast. Shelf Sci. (2015).
- [37] UNESCO, Unesco Tech. Pap. Mar. Sci 37 (1981) 1.
- [38] K.A. Chandler, Marine and Offshore Corrosion, Butter Worths, London, 1985.
- [39] A.I. Sousa, I. Martins, A.I. Lillebø, M.R. Flindt, M.A. Pardal, J. Exp. Mar. Bio. Ecol. 341 (2007) 142.
- [40] A. Dan, M. Hiraoka, M. Ohno, A.T. Critchley, Fish. Sci. 68 (2002) 1182.
- [41] L.R. Capurro, Oceanography for Practising Engineers, New York, 1970.
- [42] C. Hellio, J.-P. Maréchal, B.A.P.D.A. Gama, R.C. Pereira, A.S. Clare, in: C. Helio, D.M. Yebra (Eds.), Adv. Mar. Antifouling Coatings Technol., WOODHEAD PUBLISHING IN MATERIALS, 2009, pp. 572–622.
- [43] E. Almeida, T.C. Diamantino, O. de Sousa, Prog. Org. Coatings 59 (2007) 2.
- [44] R. Chang, McGrawHill (2002) 1.
- [45] M. Donoso, Rev. Chil. Ing. 21 (2013) 248.
- [46] C.D. Zamuda, W.G. Sunda, Mar. Biol. 66 (1982) 77.
- [47] J.I. Lorenzo, O. Nieto, R. Beiras, Environ. Toxicol. Chem. 25 (2006) 36.
- [48] K. Delgado, ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE COMPÓSITOS CON PROPIEDADES ANTIMICROBIALES Y ANTIFOULING FORMADOS POR UNA MATRIZ POLIMÉRICA Y NANOPARTÍCULAS A BASE DE COBRE, UNIVERSIDAD DE CHILE, 2013.
- [49] W. Sunda, The Relationship between Free Cupric Ion Activity and the Toxicity of Copper to Phytoplankton, 1975.
- [50] B.M. Sanders, K.D. Jenkins, W.G. Sunda, J.D. Costlow, Science 222 (1983) 53.
- [51] S.J. Brooks, T. Bolam, L. Tolhurst, J. Bassett, J. La Roche, M. Waldock, J. Barry, K. V Thomas, Environ. Toxicol. Chem. 26 (2007) 1756.
- [52] S.J. Brooks, T. Bolam, L. Tolhurst, J. Bassett, J. La Roche, M. Waldock, J. Barry, K. V. Thomas, Ecotoxicol. Environ. Saf. 70 (2008) 88.
- [53] R.K. MacRae, D.E. Smith, N. Swoboda-Colberg, J.S. Meyer, H.L. Bergman, Environ. Toxicol. Chem. 18 (1999) 1180.
- [54] S. Muramoto, J. Environ. Sci. Heal. . Part A Environ. Sci. Eng. 17 (1982) 313.
- [55] R.C. Playle, D.G. Dixon, K. Burnison, Can. J. Fish. Aquat. Sci. 50 (1993) 2678.
- [56] R.C. Playle, D.G. Dixon, K. Burnison, Can. J. Fish. Aquat. Sci. 50 (1993) 2667.
- [57] W.R. Arnold, R.C. Santore, J.S. Cotsifas, Mar. Pollut. Bull. 50 (2005) 1634.
- [58] F.R. De Court, (n.d.) 305.
- [59] J.D. Ferry, Ind. Eng. Chem. Chem. 38 (1946) 612.
- [60] L. Lu, Experimental Study of Reverse Crevice Corrosion of Copper, University of Saskatchewan, 2005.
- [61] I.B. Beech, J. Sunner, Curr. Opin. Biotechnol. 15 (2004) 181.
- [62] W. Xiao, S. Hong, Z. Tang, S. Seal, J.S. Taylor, Corros. Sci. 49 (2007) 449.
- [63] Y. Feng, Corros. Sci. 38 (1996) 369.
- [64] A. Palit, S.O. Pehkonen, Corros. Sci. 42 (2000) 1801.
- [65] Y. Feng, W.-K. Teo, K.-S. Siow, a.-K. Hsieh, Corros. Sci. 38 (1996) 387.
- [66] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, K.L. Tan, a. K. Hsieh, Corrosion 53 (1997) 389.
- [67] J. a. (Black and V. Clement, M.R. (Usepa) Schock, (Usepa) Lytle, Darren A, (1995) 107.
- [68] N.F. Turek, L. Kasten, D. a. Lytle, M.N. Goltz, J. Water Supply Res. Technol. - AQUA 60 (2011) 1.
- [69] M. Edwards, N. Sprague, Corros. Sci. 43 (2001) 1.

- [70] L. Hidmi, M. Edwards, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2607.
- [71] N. Cavallaro, M.B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 729.
- [72] M. Edwards, M.R. Schock, T.E. Meyer, *J. / Am. Water Work. Assoc.* 88 (1996) 81.
- [73] A.E. Broo, B. Berghult, T. Hedberg, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1479.
- [74] S. Li, L. Ni, C. Sun, L. Wang, *Corros. Sci.* 46 (2004) 137.
- [75] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, *Corros. Sci.* 46 (2004) 109.
- [76] K.N. Buck, J.R.M. Ross, a. Russell Flegal, K.W. Bruland, *Environ. Res.* 105 (2007) 5.
- [77] A. ZIRINO, S. YAMAMOTO, *Limnol. Oceanogr.* 17 (1972) 661.
- [78] T.M. Florence, G.E. Batley, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 75 (1977) 791.
- [79] G.E. Batley, T.M. Florence, *Mar. Chem.* 4 (1976) 347.
- [80] W.G. Sunda, A.K. Hanson, *Limnol. Oceanogr.* 32 (1987) 537.
- [81] W.G. Sunda, S. a. Huntsman, *Mar. Chem.* 36 (1991) 137.
- [82] M. Plavsic, D. Krznaric, M. Branica, *Mar. Chem.* 11 (1982) 17.
- [83] E.W. DAVEY, M.J. MORGAN, S.J. ERICKSON, *Limnol. Oceanogr.* 18 (1973) 993.
- [84] C.M.. Van Den Berg, *Mar. Chem.* 11 (1982) 323.
- [85] C.M.G. Van Den Berg, *Mar. Chem.* 11 (1982) 307.
- [86] C. M.G. van den Berg, *Mar. Chem.* 15 (1984) 1.
- [87] C. Gunawan, W.Y. Teoh, C.P. Marquis, R. Amal, *Acsnano* (2011) 7214.
- [88] K. Midander, P. Cronholm, H.L. Karlsson, K. Elihn, L. Möller, C. Leygraf, I.O. Wallinder, *Small* 5 (2009) 389.
- [89] X. Xia, C. Xie, S. Cai, Z. Yang, X. Yang, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3924.
- [90] S. Cai, X. Xia, C. Xie, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1039.
- [91] Z. Chen, H. Meng, G. Xing, C. Chen, Y. Zhao, G. Jia, T. Wang, H. Yuan, C. Ye, F. Zhao, Z. Chai, C. Zhu, X. Fang, B. Ma, L. Wan, *Toxicol. Lett.* 163 (2006) 109.
- [92] R. Lei, C. Wu, B. Yang, H. Ma, C. Shi, Q. Wang, Q. Wang, Y. Yuan, M. Liao, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 232 (2008) 292.
- [93] H. Meng, Z. Chen, G. Xing, H. Yuan, C. Chen, F. Zhao, C. Zhang, Y. Zhao, *Toxicol. Lett.* 175 (2007) 102.
- [94] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, *Acta Biomater.* 4 (2008) 707.
- [95] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, 1995.
- [96] M. Jasiorski, K. Łuszczczyk, A. Baszczuk, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 70.
- [97] C.K. Huang, C.Y. Chen, J.L. Han, C.C. Chen, M.D. Jiang, J.S. Hsu, C.H. Chan, K.H. Hsieh, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 199.
- [98] R. Lu, W. Zou, H. Du, J. Wang, S. Zhang, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3693.
- [99] L. Mo, S. Kawi, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7837.
- [100] C.J.G. Van Der Grift, P. a. Elberse, a. Mulder, J.W. Geus, *Appl. Catal.* 59 (1990) 275.
- [101] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5090.
- [102] Y.H. Kim, D.K. Lee, H.G. Cha, C.W. Kim, Y.C. Kang, Y.S. Kang, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24923.
- [103] A. Singh, V. Krishna, A. Angerhofer, B. Do, G. MacDonald, B. Moudgil, *Langmuir* 26 (2010) 15837.

- [104] J.V. Smith, *Zeolites* 4 (1984) 309.
- [105] A. Seidel, J. Loos, B. Boddenberg, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2495.
- [106] M.Y. Kustova, S.B. Rasmussen, a. L. Kustov, C.H. Christensen, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 60.
- [107] M.Y. Kustova, A. Kustov, S.E. Christiansen, K.T. Leth, S.B. Rasmussen, C.H. Christensen, *Catal. Commun.* 7 (2006) 705.
- [108] A. Gervasini, M. Manzoli, G. Martra, A. Ponti, N. Ravasio, L. Sordelli, F. Zaccheria, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7851.
- [109] Y. Xu, H. Liu, J.H. Zhu, Z. Yun, J. Xu, Y. Cao, Y. Wei, *New J. Chem.* 28 (2004) 244.
- [110] D. Caputo, F. Pepe, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 222.
- [111] M. Schreier, S. Teren, L. Belcher, J.R. Regalbuto, J.T. Miller, *Nanotechnology* 16 (2005) S582.
- [112] I. De la Rosa-Gómez, M.T. Olguín, D. Alcántara, *J. Environ. Manage.* 88 (2008) 853.
- [113] K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita, M. Uchida, *Dent. Mater.* 16 (2000) 452.
- [114] S.M. Magaña, P. Quintana, D.H. Aguilar, J. a. Toledo, C. Ángeles-Chávez, M. a. Cortés, L. León, Y. Freile-Pelegrín, T. López, R.M.T. Sánchez, *J. Mol. Catal. A Chem.* 281 (2008) 192.
- [115] T. Matsuura, Y. Abe, Y. Sato, K. Okamoto, M. Ueshige, Y. Akagawa, *J. Dent.* 25 (1997) 373.
- [116] Z. Milán, C. de Las Pozas, M. Cruz, R. Borja, E. Sánchez, K. Ilangovan, Y. Espinosa, B. Luna, *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 36 (2001) 1073.
- [117] M. Rivera-Garza, M.T. Olguín, I. García-Sosa, D. Alcántara, G. Rodríguez-Fuentes, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 431.
- [118] A. Top, S. Ülkü, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 13.
- [119] O. Breuer, U. Sundararaj, *Polym. Compos.* 25 (2004) 630.
- [120] W.M. Daoush, B.K. Lim, C.B. Mo, D.H. Nam, S.H. Hong, *Mater. Sci. Eng. A* 513-514 (2009) 247.
- [121] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4559.
- [122] a Martínez-Ruiz, G. Alonso-Nuñez, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1492.
- [123] P. Martis, B.R. Venugopal, J.F. Seffer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Acta Mater.* 59 (2011) 5040.
- [124] Y.L. Kakarla Raghava Reddy, Cheol Sin, Ho Yoo, Wonjung Park, Kwang Sun Ryu, Jae-shin Lee, *Scr. Mater.* 58 (2008) 1010.
- [125] P. Wang, B. Huang, J. Wei, X. Qin, S. Yao, Q. Zhang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 5255.
- [126] X. Wang, F. Zhang, B. Xia, X. Zhu, J. Chen, S. Qiu, P. Zhang, J. Li, *Solid State Sci.* 11 (2009) 655.
- [127] T. Meyer, J.T.F. Keurentjes, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 2008.
- [128] C.A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, Third Edit, McGRAW-HILL, 1996.
- [129] H.M.C. De Azeredo, *Food Res. Int.* 42 (2009) 1240.
- [130] P. Dallas, V.K. Sharma, R. Zboril, *Adv. Colloid Interface Sci.* 166 (2011) 119.
- [131] M. Alexandre, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 2123.
- [132] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539.
- [133] R. Krishnamoorti, *MRS Bull.* 32 (2007) 341.

- [134] P. Appendini, J.H. Hotchkiss, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 3 (2002) 113.
- [135] A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 281.
- [136] P. a. Zapata, L. Tamayo, M. Páez, E. Cerda, I. Azócar, F.M. Rabagliati, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 1541.
- [137] T. V. Duncan, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 1.
- [138] R. Kumar, S. Howdle, H. Münstedt, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 75 (2005) 311.
- [139] C. Damm, H. Münstedt, a. Rösch, *Mater. Chem. Phys.* 108 (2008) 61.
- [140] L. a. Tamayo, P. a. Zapata, N.D. Vejar, M.I. Azócar, M. a. Gulppi, X. Zhou, G.E. Thompson, F.M. Rabagliati, M. a. Páez, *Mater. Sci. Eng. C* 40 (2014) 24.
- [141] C. Radheshkumar, H. Münstedt, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1949.
- [142] R. Kumar, H. Münstedt, *Biomaterials* 26 (2005) 2081.
- [143] C. Radheshkumar, H. Münstedt, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 780.
- [144] F. Wen, C. Xie, X. Xia, G. Le, *J. Electroanal. Chem.* 603 (2007) 219.
- [145] F. Wen, C. Xie, S. Cai, Y. Gui, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5606.
- [146] X. Xia, S. Cai, J. Hu, C. Xie, (2006) 345.
- [147] S. Cai, X. Xia, C. Xie, *Biomaterials* 26 (2005) 2671.
- [148] T. Xu, H. Lei, S.Z. Cai, X.P. Xia, C.S. Xie, *Contraception* 70 (2004) 153.
- [149] H. Palza, S. Gutiérrez, K. Delgado, O. Salazar, V. Fuenzalida, J.I. Avila, G. Figueroa, R. Quijada, *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010) 563.
- [150] K.C. Anyaogu, A. V. Fedorov, D.C. Neckers, *Langmuir* 24 (2008) 4340.
- [151] N. Cioffi, L. Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Blevè-Zacheo, M. D'Alessio, P.G. Zambonin, E. Traversa, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5255.
- [152] E.K. Oikonomou, Z. Iatridi, M. Moschakou, P. Damigos, G. Bokias, J.K. Kallitsis, *Prog. Org. Coatings* 75 (2012) 190.
- [153] N.K. Borse, M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.* (2009) 641.
- [154] D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3187.
- [155] S. Hotta, D.R. Paul, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 7639.
- [156] T.D. Fornes, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Macromolecules* 37 (2004) 1793.
- [157] E. Du Pont, D. Nemours, C. Znc, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 483.
- [158] E.B. Sherr, D.A. Caron, B.F. Sherr, in: *Handb. METHODS Aquat. MICROBIALECOLOGY*, 1993, pp. 213–228.
- [159] D.R. KESTER, I.W. DUEDALL, D.N. CONNORS, R.M. PYTKOWICZ, *Limnol. Oceanogr.* 12 (1967) 176.
- [160] P. Cronholm, K. Midander, H.L. Karlsson, K. Elihn, I.O. Wallinder, L. Möller, *Nanotoxicology* 5 (2011) 269.
- [161] X. Wen, W. Zhang, S. Yang, Z.R. Dai, Z.L. Wang, *Nano Lett.* 2 (2002) 1397.
- [162] W. Zhang, X. Wen, S. Yang, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5005.
- [163] A.L. Braybrook, B.R. Heywood, P. Karatzas, *J. Cryst. Growth* 244 (2002) 327.
- [164] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1143.
- [165] V. Prévot, C. Forano, J.P. Besse, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 3.
- [166] K. Suzuki, J. Haines, P. Rabu, K. Inoue, M. Drillon, 2 (2008) 19147.
- [167] E. Matijević, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1979) 555.
- [168] J.Y. Liu, R.H. Hurt, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2169.
- [169] R.J. Griffitt, R. Weil, K. a. Hyndman, N.D. Denslow, K. Powers, D. Taylor, D.S. Barber, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8178.
- [170] Z.E. Allouni, M.R. Cimpan, P.J. Højl, T. Skodvin, N.R. Gjerdet, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 68 (2009) 83.

- [171] Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, K. Hristovski, J.C. Crittenden, *Water Res.* 42 (2008) 2204.
- [172] J.M. Bastidas, E. Cano, N. Mora, *Contraception* 61 (2000) 395.
- [173] SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS Centro de Investigación, UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACION, INSTITUTO MEXICANO DEL SEGURO SOCIAL, D. Of. La Fed. (1992) 1.
- [174] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R.D. Tilton, G. V. Lowry, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 284.
- [175] V. Nicolosi, D. Vrbancic, A. Mrzel, J. McCauley, S. O'Flaherty, C. McGuinness, G. Compagnini, D. Mihailovic, W.J. Blau, J.N. Coleman, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7124.
- [176] T.H. Merkel, H.J. Groß, W. Werner, T. Dahlke, S. Reicherter, G. Beuchle, S.H. Eberle, *Water Res.* 36 (2002) 1547.
- [177] G. Lagos, C. Cuadrado, *J. Am. Water Work. Assoc.* 2 (2001) 94.
- [178] P.K.A. Hong, Y. Macauley, (1997) 457.
- [179] C. Taxén, M. V. Letelier, G. Lagos, *Corros. Sci.* 58 (2012) 267.
- [180] H. Majima, Y. Awakura, K. Enami, H. Ueshima, T. Hirato, *Metall. Trans. B* 20 (1989) 573.
- [181] L. Vaisman, G. Marom, H.D. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 357.
- [182] M. Gómez, D. Bracho, H. Palza, R. Quijada, *Polym. Int.* (2015) n/a.
- [183] D. Bracho, V.N. Dougnac, H. Palza, R. Quijada, *J. Nanomater.* 2012 (2012).
- [184] a. C. Karmaker, a Hoffmann, G. Hinrichsen, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 1803.
- [185] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486.
- [186] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, I. a. Kinloch, W. Bauhofer, A.H. Windle, K. Schulte, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 2036.
- [187] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I. a. Kinloch, M.S.P. Shaffer, a. H. Windle, *Polymer (Guildf).* 44 (2003) 5893.
- [188] S. a. Blenkinsopp, a. E. Khoury, J.W. Costerton, *Appl. Environ. Microbiol.* 58 (1992) 3770.
- [189] J.W. Costerton, B. Ellis, K. Lam, F. Johnson, a. E. Khoury, *Antimicrob. Agents Chemother.* 38 (1994) 2803.
- [190] J.L. Del Pozo, M.S. Rouse, J.N. Mandrekar, M.F. Sampedro, J.M. Steckelberg, R. Patel, *Antimicrob. Agents Chemother.* 53 (2009) 35.
- [191] J.L. Del Pozo, M.S. Rouse, J.N. Mandrekar, J.M. Steckelberg, R. Patel, *Antimicrob. Agents Chemother.* 53 (2009) 41.
- [192] M. Giladi, Y. Porat, A. Blatt, Y. Wasserman, E.D. Kirson, E. Dekel, Y. Palti, *Antimicrob. Agents Chemother.* 52 (2008) 3517.
- [193] F.D. Matl, a. Obermeier, J. Zlotnyk, W. Friess, a. Stemberger, R. Burgkart, *Bioelectromagnetics* 32 (2011) 367.
- [194] T.H.R. Niepa, J.L. Gilbert, D. Ren, *Biomaterials* 33 (2012) 7356.
- [195] A. Obermeier, F.D. Matl, W. Friess, A. Stemberger, *Bioelectromagnetics* 30 (2009) 270.
- [196] a. Arbelaz, B. Fernández, J. a. Ramos, a. Retegi, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 1582.

Anexos

Anexo 1: Informe de los ensayos de crecimiento de microfouling



ANALYSE MICROBIOLOGIQUE

Directeur d'Etude : IDEA Lab – Sophie CORRE Technopôle Brest Iroise 90, rue René Descartes 29 280 PLOUZANE Tél : 02 98 05 19 70	Client : INSTITUT DE LA CORROSION – Charles LEBALLEUR 220 rue Pierre Rivoalon 29 200 BREST Tél: 02 98 05 15 52
--	--

N° de Cde client	N° de l'étude	Date d'analyse
C15/0020	133 296 à 133 307	27/02/2015

Code Produit	Désignation	Microflore totale en épifluorescence Bactéries/cm²
ID-15/000479	PURE (CONTROL) - 1	5.5.10 ⁵
ID-15/000480	PURE (CONTROL) - 2	5.8.10 ⁵
ID-15/000481	HDPE+PP+CO2+CO3 - 1	8.5.10 ⁵
ID-15/000482	HDPE+PP+CO2+CO3 - 2	7.2.10 ⁵
ID-15/000483	HDPE+PP+CO3 - 1	4.3.10 ⁵
ID-15/000484	HDPE+PP+CO3 - 2	4.9.10 ⁵
ID-15/000485	HDPE+ZEM - 1	6.3.10 ⁵
ID-15/000486	HDPE+ZEM - 2	6.3.10 ⁵
ID-15/000487	HDPE+CO3 - 1	8.4.10 ⁵
ID-15/000488	HDPE+CO3 - 2	5.8.10 ⁵
ID-15/000489	HDPE+NTM - 1	5.5.10 ⁵
ID-15/000490	HDPE+NTM - 2	6.1.10 ⁵

Observations :

► La colonisation est composée de bactéries principalement associées à de la matière organique particulaire. Cette dernière est répartie sous forme de petits amas sur toutes les surfaces. Les bactéries présentent très majoritairement une forme de bâtonnet ; quelques rares formes filamenteuses sont notées témoignant d'une faible hiérarchisation des biofilms.

► Aucune différence significative de colonisation microbienne n'est notée entre les différents supports testés.

- Les supports les plus colonisés semblent être les surfaces HDPE+PP+CO2+CO3 ($7.9.10^5$ bactéries/cm²)
- Les supports les moins colonisés semblent être les surfaces HDPE+PP+CO3 ($4.6.10^5$ bactéries/cm²)
- Les supports témoins (PURE-CONTROL) présentent une colonisation de $5.6.10^5$ bactéries/cm².

Mais les différences observées ne sont pas réellement significatives sur un plan microbiologique.

Ce certificat est émis informatiquement et est valable sans signature
This certificate is issued by computer and is valid without signature

Groupe IDEA TESTS - IDEA Lab - www.groupeideatests.com – info@groupeideatests.com

SARL au capital de 10 000 € • RCS BORDEAUX 353 989 684 • APE 7120B • TVA FR 66 353 989 684

Siège social : Technopôle Montesquieu 5, rue Jacques Monod CS 60077 33652 MARTILLAC CEDEX • Tél. 05 56 64 82 33 • Fax. 05 56 64 82 11

Anexo 2: Determinación de la concentración total de cobre

La ley de Beer-Lambert enuncia que la cantidad de luz absorbida por una muestra a una longitud de onda determinada ($A(\lambda)$), depende de la cantidad de especie absorbente que se encuentra la luz al atravesar la muestra. Si una especie tiene un máximo de absorción en una longitud de onda dada (λ), la concentración de esa especie $[S]$ en una solución diluida es proporcional a la absorbancia.

$$A(\lambda) = c \cdot [S] \quad \text{Ecuación 10}$$

La neocuproína forma un compuesto de coordinación con un máximo de absorción en 455 nm y cuya absorbancia es proporcional a la cantidad de iones cúpricos en solución, por lo tanto, la Ecuación 10 puede ser utilizada para estimar la concentración de iones cúpricos en soluciones diluidas si se utiliza como complejante la neocuproína. Utilizando esta observación, se elaboró una curva de calibración para la determinación de cobre entre 0 y 10 ppm de iones cúpricos, cuya regresión lineal con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,97$ da como resultado la Ecuación 11, los datos experimentales y la curva de mínimos cuadrados se muestra en el Gráfico 21.

$$[Cu^{2+}](ppm) = \frac{1}{0,0682} \cdot A(455nm) \quad \text{Ecuación 11}$$

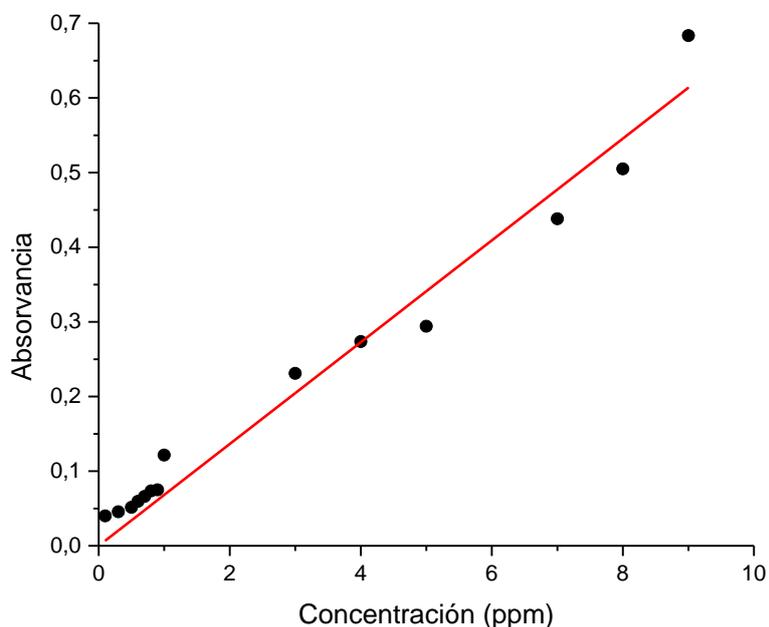


Gráfico 21: Datos experimentales (negro) de la concentración de iones cúpricos en función de la absorbancia del complejo de neocuproína y curva de mínimos cuadrados (rojo).