



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE
COBRE PARA SU UTILIZACIÓN COMO RELLENO DE UNA MATRIZ DE
POLIPROPILENO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

NICOLÁS CUROTTO ESTIBILL

*PROFESOR GUÍA:
HUMBERTO PALZA CORDERO*

*MIEMBROS DE LA COMISIÓN
J. RAUL QUIJADA ABARCA
FRANCISCO GRACIA CAROCA*

*SANTIAGO DE CHILE
09/03/2012*

RESUMEN

Los nanocompósitos poliméricos son materiales formados por una carga en escala nanométrica y una matriz polimérica. Utilizando rellenos a base de nanopartículas híbridas, se abre un nuevo espectro de posibilidades en el ámbito de los nanocompósitos, colaborando, entre otras cosas, a combatir la agregación de partículas insertadas en el polímero.

Con esto en consideración, el cobre, que ha sido estudiado como agente biocida debido a su probada acción antibacteriana y a su baja toxicidad para el ser humano, es un potencial candidato para usarse en materiales biocidas a base de nanopartículas híbridas. En los últimos años, ha surgido la necesidad de generar materiales biocidas de bajo costo, alto rendimiento y versatilidad, convirtiendo al cobre en una interesante opción.

En este trabajo, nanopartículas híbridas de cobre fueron sintetizadas con el objetivo de utilizarlas como relleno de un nanocompósito de polipropileno, de modo de generar un potencial material biocida, con bajo costo de procesamiento, buen desempeño y alta versatilidad. Dos tipos nanopartículas híbridas fueron sintetizadas: las primeras soportadas en nanoesferas de sílica y las segundas en nanotubos de carbono de pared múltiple.

Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos-X, Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) y análisis cuantitativo ICP, demostrando la presencia de cobre en ellas ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ en las soportadas en SiO_2 y CuO en las soportadas en NTC, presentando un porcentaje másico de 13,29% de cobre las primeras, y un 59% las segundas). Se estudió la tasa de liberación de iones Cu^{+2} de las partículas: los híbridos SiO_2/Cu , liberaron más de 7 veces más que nanopartículas de cobre metálico, mientras que los híbridos NTC/Cu tuvieron un comportamiento similar al nanocobre puro.

Finalmente, nanocompósitos fueron manufacturados utilizando las nanopartículas híbridas sintetizadas como carga de los compósitos, mediante la técnica de mezclado en fundido y su tasa de liberación de iones fue estudiada también. El compósito cargado con nanopartículas híbridas de SiO_2 y cobre fue el que presentó el mejor desempeño en términos de cinética de generación de iones. El compósito relleno con híbridos de NTC/Cu, por su parte, también presentó liberación de iones Cu^{+2} pero a tasas considerablemente menores.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por compartir mi sangre y tantas vivencias.

A Humberto Palza por su guía, su paciencia y su consejo.

*A Kathy, Diego, Ivette, Oscar y Juanito, por su ayuda, su simpatía y por su excelente
disposición*

A Edu, Maripa, Esteban y Pablote, por las sonrisas, la distracción y la buena onda.

*A Richard, compañero en estos turbulentos, terribles, desastrosos pero hermosos seis
años universitarios. Por su sonrisa nerviosa pero siempre presente, su hombro
incondicional y su caos.*

*A Chevy, Tico, Felipe, Fran, Jota, Jose, Waio, Jupa y a todo otro que se me quede en el
tintero, por la amistad, pocas veces agradecida, pero siempre apreciada y necesaria.*

*Y a Vale, mi compañera este último año, mi apoyo (frágil, pero fuerte como ninguna),
y mi inspiración para levantarme todos los días y sacar el máximo provecho a cada
día y hacer las cosas lo mejor posible. Gracias mi niña.*

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	Introducción y Estado del Arte	1
1.1	Introducción	1
1.2	Estado del Arte	3
1.2.1	Agentes Biocidas a Base de Cobre	3
1.2.2	Nanocompósitos Poliméricos cargados con Cobre	4
1.2.3	Nanopartículas Híbridas	8
1.2.4	Nanopartículas Híbridas de Cobre soportadas en Sílica....	9
1.2.4.1	Sol-Gel	9
1.2.4.2	Nanopartículas Híbridas de Cobre soportadas en Sílica	10
1.2.5	Nanopartículas Híbridas de Cobre soportadas en NTC ...	14
1.2.6	Preparación de Nanocompósitos cargados con Nanopartículas Híbridas	16
1.2.7	Descripción del Proyecto.....	17
2.	Objetivos.....	18
2.1	Objetivo General.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3.	Desarrollo Experimental.....	19
3.1	Materiales y Equipos	19
3.1.1	Síntesis de Nanoesferas de Sílica	19
3.1.2	Síntesis de Nanopartículas Híbridas SiO ₂ /Cu.....	19
3.1.3	Síntesis de Nanopartículas Híbridas NTC/Cu	20

3.1.4	Análisis de Liberación de Iones de Nanopartículas	20
3.1.5	Preparación de Nanocompósitos mediante Mezclado en fundido	21
3.1.6	Análisis de Liberación de Iones de Placas de Nanocompósitos	21
3.2	Metodología Experimental.....	23
3.2.1	Síntesis de Nanoesferas de Sílica	23
3.2.2	Síntesis de Nanopartículas Híbridas SiO ₂ /Cu.....	23
3.2.3	Síntesis de Nanopartículas Híbridas NTC/Cu	25
3.2.4	Caracterización de Nanopartículas	25
3.2.5	Análisis de Liberación de Iones de Nanopartículas	25
3.2.6	Preparación de Nanocompósitos mediante Mezclado en fundido	27
3.2.7	Análisis de Liberación de Iones de Placas de Nanocompósitos.....	28
4.	Resultados y Discusiones.....	29
4.1	Nanopartículas Híbridas de SiO ₂ /Cu	29
4.2	Nanopartículas Híbridas de NTC/Cu	37
4.3	Lixiviación de Nanopartículas Híbridas	43
4.4	Preparación de Nanocompósitos.....	46
4.5	Lixiviación de Nanocompósitos.....	48
5.	Conclusiones.....	51
6.	Referencias	52

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Esquematización de los distintos métodos de acción antimicrobiana de los iones de cobre</i> ^[18]	4
<i>Figura 2: Segregación regional de la demanda mundial de polipropileno para el año 2004</i> ^[32]	6
<i>Figura 3: Representación del crecimiento de los coloides de sílica, sintetizados mediante el método sol-gel, a distintos pHs</i> ^[36]	10
<i>Figura 4: Fotografías de microscopía electrónica (TEM) de nanopartículas de SiO₂/Cu. (a) Sílicas puras; (b) y (c) Híbridos preparados sin catalizador y con distintas concentraciones de precursor; (d) y (e) Híbridos preparados con idéntica concentración de precursor y con distinta de catalizador</i> ^[9]	11
<i>Figura 5: Esquematización del mecanismo propuesto por Kim et al. para la deposición del cobre en la superficie de las sílicas</i> ^[9]	12
<i>Figura 6: Fotografía de barrido electrónico (SEM) de nanopartículas de cobre depositados en nanoesferas de sílica. Las flechas indican presencia de nanopartículas de cobre</i> ^[38]	13
<i>Figura 7: Esquematización de nanotubos de carbono de pared simple y pared múltiple, con distintas quiralidades</i> ^[40]	14
<i>Figura 8: Fotografía de barrido electrónico (SEM) de nanopartículas de cobre depositados en nanotubos de carbono</i> ^[12]	15
<i>Figura 9: (a) Centrifuga (Hanil Supra 22k); (b) Espectrofotómetro (Genova [198-1000nm], modelo 6300 UV-Visible); (c) Brabender Plasticorder</i>	22
<i>Figura 10: (a) SiO₂/Cu-1; (b) SiO₂/Cu-2; (c) SiO₂/Cu-3; (d) SiO₂/Cu-4</i>	29
<i>Figura 11: A la izq., fotografía de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de nanoesferas de SiO con las nanopartículas de paratacamita distribuidas en su superficie. A la der., una única nanoesfera de sílica, con flechas rojas indicando las nanoesferas de paratacamita</i>	31
<i>Figura 12: A la izq., fotografía de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de varias nanoesferas de sílica con aglomerados de monóxido de cobre. A la der., fotografía de una única nanoesfera de sílica, con una flecha roja indicando un agregado de CuO.....</i>	36
<i>Figura 13: (a) NTC/Cu-1; (b) NTC/Cu-2.</i>	37

Figura 14: Imagen de Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM) de híbridos de NTC y monóxido de cobre. A la izquierda (Figura 14a), imagen panorámica de los híbridos, donde se aprecian las nanocintas o nanobarras de monóxido de cobre. A la derecha un único nanotubo de carbono, con presencia de monóxido de cobre. 40

Figura 15: Imagen de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de híbridos de nanotubos de carbono y monóxido de cobre (tenorita), sintetizados por Quintriqueo [54]. 41

Figura 16: Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) de nanofilms de monóxido de cobre reportados por Xu et al. [55]. 42

Figura 17: Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) de nanofilms de monóxido de cobre reportados por Bayansal et al. [56] 42

Figura 18: Fotografías de las cuatro placas de nanocompuestos preparadas: (a) Polipropileno + SiO₂; (b) Polipropileno + SiO₂/Cu-1 (flechas negras indican aglomerados); (c) Polipropileno + SiO₂/Cu-3; (d) Polipropileno + NTC/Cu-2 46

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Tiempos que tardan los nanocompuestos para eliminar el 50% de una colonia de <i>E. coli</i> para distintas cargas de nanopartículas de cobre ^[30]7	7
Gráfico 2: Difractograma de Rayos-X de polvos de nanoesferas de sílica sin modificar (rojo) y de nanopartículas SiO ₂ /Cu, secadas en condiciones ambientales (azul, SiO₂/Cu-1).30	30
Gráfico 3: Difractograma de Rayos-X de nanopartículas SiO ₂ /Cu secadas en vacío (SiO₂/Cu-3).. 33	33
Gráfico 4: Difractograma de Rayos-X de polvos SiO ₂ /Cu preparadas en solución con pH básico, secadas en condiciones ambientales (SiO₂/Cu-4).. 34	34
Gráfico 5: Difractograma de Rayos-X de polvos SiO ₂ /Cu calcinados (SiO₂/Cu-2), en rojo. Se incluyen también los difractogramas de las muestras SiO₂/Cu-1 y SiO₂/Cu-3 35	35
Gráfico 6: Difractograma de Rayos-X de nanotubos de carbono de pared múltiple utilizados como soporte para la deposición de nanopartículas de cobre 37	37
Gráfico 7: Difractograma de Rayos-X de nanotubos de polvos NTC/Cu secados en condiciones ambientales (NTC/Cu-1)..... 38	38
Gráfico 8: Difractograma de Rayos-X de nanopartículas híbridas NTC/Cu calcinadas (NTC/Cu-2)..... 39	39
Gráfico 9: Análisis EDX a las nanocintas representadas en la Figura 14a ..40	40
Gráfico 10: Iones liberados acumulados por los dos polvos híbridos estudiados en distintos instantes de tiempo, comparados con nanopartículas de cobre puras. 43	43
Gráfico 11: Comparación de iones liberados acumulados entre híbridos SiO ₂ /Cu preparados, híbridos NTC/Cu y nanopartículas de cobre metálico; todas las curvas normalizadas de acuerdo a la cantidad de cobre 44	44
Gráfico 12: Iones liberados acumulados por los dos polvos híbridos estudiados en distintos instantes de tiempo, comparados con nanopartículas de cobre puras. Gráfico realizado en escala logarítmica 45	45
Gráfico 13: Iones liberados acumulados por los dos nanocompuestos estudiados en distintos instantes de tiempo 48	48

Gráfico 14: Iones liberados acumulados por los dos nanocompuestos estudiados en distintos instantes de tiempo. Ambas curvas se encuentran normalizadas de acuerdo a su proporción relativa de cobre 49

Gráfico 15: Iones liberados acumulados por los dos nanocompuestos estudiados en distintos instantes de tiempo en escala logarítmica 50

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Características observables y medibles de los distintos híbridos preparados de SiO₂/Cu</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 2: Características observables y medibles de los distintos híbridos preparados de NTC/Cu</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 3: Cantidad de reactivos adicionados al equipo de mezclado en fundido para la síntesis de nanocompuestos</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 4: Porcentajes máxicos de cobre y silicio de los híbridos sintetizados, según Análisis ICP</i>	<i>30</i>

1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

1.1 INTRODUCCIÓN

La contaminación por microorganismos se ha erigido como un gran problema en un amplio espectro de áreas, tales como instrumentación médica y dental, productos de cuidado de la salud, sistemas de purificación de aguas, hospitales, empaque y almacenamiento de alimentos, sanitación de hogares, entre otros [1]. Por ejemplo, la contaminación de instrumentos médicos o de materiales donde ocurre alto y variado contacto humano (barandas de escaleras, manillas de puertas, asaderas de vehículos de transporte público, etc.), contribuye a la proliferación y al contagio de diversos agentes patógenos.

Se define un agente antimicrobiano a un material capaz de matar microorganismos patógenos [2]. Corresponden a materiales de bajo peso molecular que son utilizados doméstica y comercialmente como desinfectantes de superficies, esterilizadores de aguas, drogas antimicrobianas, preservantes de alimentos, entre otros.

Dentro de los agentes antimicrobianos, los iones de cobre, ya sea directamente o mediante la lixiviación de complejos, han sido utilizados a lo largo de los últimos años como agentes desinfectantes de líquidos, sólidos o tejidos humanos. Actualmente, el cobre es utilizado como purificador de agua, alguicida, fungicida, bactericida y como agente anti-fouling, entre otros usos [3]. En particular, el efecto bactericida del cobre fue primero notado por la doctora Phyllis J. Kuhn, encargada de entrenar al personal de mantenimiento en el Centro Medio Hamot, en Pennsylvania. Kuhn notó que cultivos de bacterias crecían sin problemas en instrumentos de acero inoxidable, y no así en instrumentos de bronce y otras aleaciones de cobre [4].

Los iones cobre son nocivos para el desarrollo de microorganismos, pues provocan alteraciones en la conformación estructural de ácidos nucleicos y proteínas, además de interferencias en la fosforilación oxidativa y el balance osmótico de las células de estos [3]. Además, el cobre no solo es un material de alta disponibilidad en nuestro país, sino que además se presenta como un atractivo agente biocida, al tratarse de un elemento esencial para el metabolismo humano, haciendo que todo exceso que sea ingerido pueda ser eliminado por el mismo cuerpo, constituyéndose, así, como un metal seguro y con bajos índices de toxicidad [5].

Las propiedades biocidas de agentes antimicrobianos a base de cobre, han sido reportadas recientemente en la literatura [6], por lo que los desafíos a futuro se centran en generar materiales que optimicen dichas facultades y que además conlleven un bajo costo de manufacturación, buenas propiedades mecánicas y térmicas, y adaptabilidad a los distintos usos que se le puedan asignar, debido a que el cobre metálico es un material caro, con altos costos de procesamiento y poca versatilidad.

En la actualidad, materiales poliméricos orgánicos pueden ser tratados y esterilizados de modo de eliminar agentes patógenos, pero su exposición a la atmósfera puede generar contaminación nuevamente, por parte de bacterias u otros microorganismos. Si bien existen reportes de compósitos poliméricos rellenos con metales con características biocidas, como es el caso de la plata [7], poco ha sido reportado sobre compósitos a base de cobre. Por lo anterior, es que se abren variadas posibilidades de investigación en el área, considerando el atractivo económico de un material como el cobre en relación con otros metales como la plata, y el amplio espectro de potenciales usos del material, tomando en cuenta su baja toxicidad para el ser humano.

En particular, un compósito polimérico relleno con partículas a base de cobre en escala nanométrica se establece como un material con interesantes y prometedoras propiedades. Al presentarse el cobre en escala nanométrica, el área superficial de las partículas aumenta, permitiendo una mayor exposición de la superficie disponible para ser lixiviada, potenciando así las características antimicrobianas del material.

Estos materiales, que pueden ser preparados de manera sencilla, mediante un mezclado en fundido de las dos fases, presentan un problema significativo en su manufactura, asociados a la agregación de las nanopartículas de cobre al ser insertadas en la matriz polimérica. El cobre en escala nanométrica, tiene una alta tendencia a agregarse, debido a que la fuerza de atracción entre las partículas se vuelve más fuerte al reducir su tamaño. Al ser mezcladas con el polímero, las partículas pueden aglomerarse, formando *clusters*, de varias micrómetros de diámetro, dañificando así los beneficios en área superficial asociados a encontrarse las partículas en escala nanométrica [8].

Una posible solución para evitar los problemas de agregación es introducir el cobre en forma de nanopartículas híbridas, esto es, nanopartículas que contengan dos especies distintas: un soporte y el compuesto activo, a base de cobre. La utilización de nanopartículas híbridas no solo es atractiva pues puede colaborar a reducir la agregación en los nanocompósitos, sino que también facilita la síntesis de las nanopartículas, pues los soportes pueden servir de puntos de crecimiento para los compuestos de cobre, reduciendo así los costos asociados a la síntesis. En la actualidad existen reportes de síntesis de nanopartículas híbridas de cobre soportadas en nanoesferas de sílica [9, 10], nanoplacas de sílica [11], nanotubos de carbono [12, 13], entre otras, sin embargo no se han reportado investigaciones en las cuales estas sean utilizadas como relleno de compósitos poliméricos.

Este trabajo apunta a la síntesis y a una exhaustiva caracterización de nanopartículas híbridas de cobre (empleando distintos soportes), considerando que es necesario conocer la morfología, estructura, tamaño y el mecanismo de formación de los híbridos, para determinar la viabilidad de utilizarlos como relleno de un compósito con potenciales propiedades biocidas.

1.2 ESTADO DEL ARTE

1.2.1 AGENTES BIOCIDAS A BASE DE COBRE

En los últimos años, diversos agentes antimicrobianos de origen orgánico e inorgánico han sido estudiados y producidos a gran escala. Dentro de los biocidas inorgánicos, el material que muestra un mejor desempeño es la plata, al presentar una excelente eficacia biocida, combinada con una baja toxicidad para el tejido humano [7]. Los estudios demostrando las propiedades biocidas de la plata y proponiendo nuevos materiales a base del metal son variados [14-17].

La plata, sin embargo, es un metal de precio elevado, debido a sus aplicaciones en orfebrería y joyería y su clasificación como “metal precioso”. El cobre por su parte, si bien menos estudiado y, en general, menos efectivo como agente biocida que la plata, presenta un costo menor, lo que lo erige como potencial precursor de materiales biocidas que puedan ser comercializados a bajo costo.

Otra característica que eleva las potenciales cualidades de materiales antimicrobianos a base de cobre, es la alta tolerancia del organismo humano a la ingesta de cobre, esto considerando el hecho de que los materiales biocidas son ubicados en zonas donde existe alto contacto humano. Más aún, el cobre corresponde a un metal esencial para la salud del hombre, dado que el cuerpo humano contiene de 1,4 a 2,1 [mg] de cobre por cada kilogramo de peso. Además, el organismo es capaz de eliminar naturalmente el exceso de cobre que pueda presentar, mediante la excreción [18].

Los iones Cu^{+2} que pueden lixiviarse espontáneamente de cobre metálico o desde complejos con presencia de cobre, mediante acción de la humedad del aire, son capaces de dañar las bacterias interrumpiendo procesos metabólicos internos de las células. Borkow et al. resumen los mecanismos por los cuales los iones del cobre son capaces de eliminar microorganismos [18], los cuales son resumidos en la *Figura 1*.

- ✓ Intercambio de metales esenciales de la célula bacteriana
- ✓ Cambios estructurales de ácidos nucleicos y proteicos
- ✓ Interferencias en la fosforilación oxidativa y el balance osmótico, procesos internos de las células bacterianas
- ✓ Promoción de la generación de radicales libres de hidróxido que pueden dañar lípidos, proteínas, ADN y otras moléculas. Los radicales libres son generados al ocurrir la reacción REDOX $\text{Cu}^{+2} \leftrightarrow \text{Cu}^{+1}$.

- ✓ Permeabilización de la membrana celular, lo que permite la liberación de aminoácidos e iones potasio de la célula
- ✓ Desordenamiento de la estructura del ADN, mediante la interacción de los iones Cu^{+2} con la macromolécula. Los iones pueden unirse a la helicoide y alterar la estructura genética de las células.

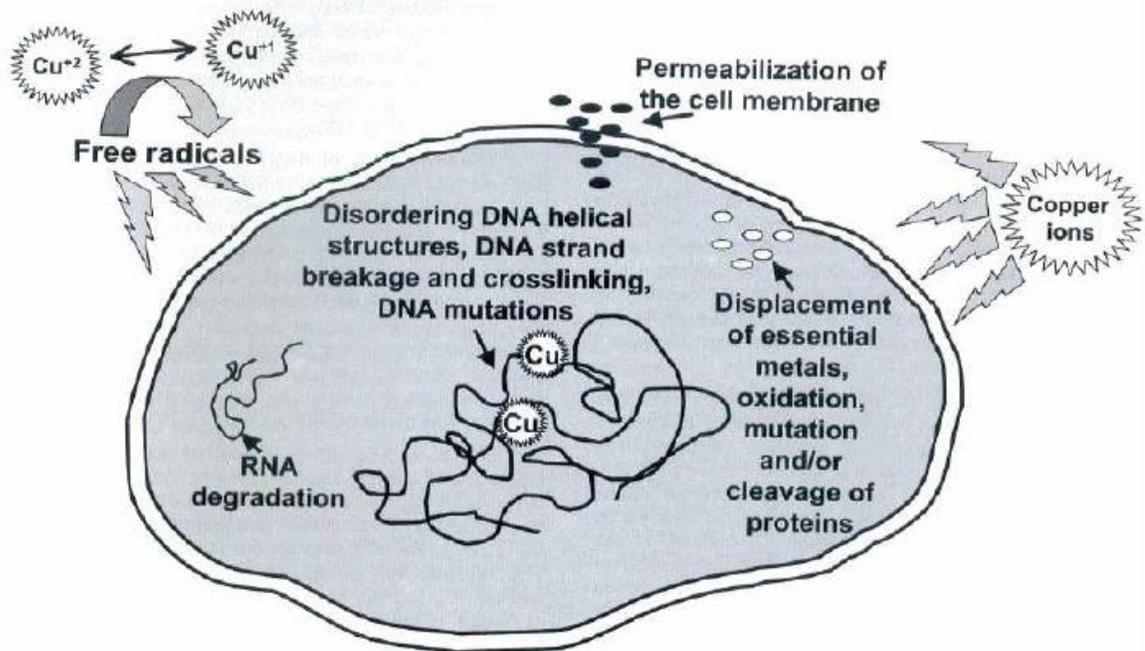


Figura 1: Esquemización de los distintos métodos de acción antimicrobiana de los iones de cobre [18]

Las propiedades biocidas de los iones de cobre han sido reportadas, demostrando su efectividad con diversos tipos de microorganismos, entre los que se cuentan *Staphylococcus aureus* [19], *Salmonella Enterica* [20], *Escherichia coli* y *Legionella pneumophila* [21]. Casey et al [22], dieron cuenta de los resultados de estudios realizados en ambientes clínicos, comprobando que implementos como asientos de sanitarios o manillas de puerta con presencia de compuestos de cobre presentaban una disminución de al menos un 90% de la cantidad de colonias de *Staphylococcus aureus*.

1.2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CARGADOS CON COBRE

Se entiende por compuesto a aquellos materiales compuestos por dos o más componentes, de los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina

matriz, y al/los que se encuentra/n en menor proporción carga [23]. Las cargas y la matriz deben ser componentes químicamente, distintos, y generalmente la matriz forma un continuo.

El termino compósito abarca las distintas combinaciones de componentes que se pueden generar entre matriz y carga, ya sean estas metales, compuestos inorgánicos (óxidos metálicos y no metálicos) o compuestos orgánicos (polímeros). Esto permite obtener compósitos de matriz-carga: metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras [23].

Los compósitos poliméricos, son aquellos donde la matriz del material corresponde a un polímero. La inserción de carga al material permite modificar propiedades del polímero u otorgarle propiedades que originalmente no poseía. La dispersión en la matriz de partículas en distintas escalas permite modificar propiedades mecánicas [24], modificar su permeabilidad a los gases [25], variar su resistencia al calor o temperatura de cambio de fase [26], potenciar su biodegradabilidad [27,28], aumentar su conductividad eléctrica [29] o transformar al polímero en un material antimicrobiano.

Las cargas suelen insertarse a la matriz en forma de partículas, de modo que cada partícula se encuentre aislada de las demás. Para el caso de compósitos con matrices poliméricas, las cargas suelen ser partículas inorgánicas, ya sean arcillas (naturales o sintética), metales u óxidos metálicos, sin embargo pueden emplearse también cargas orgánicas, muchas de las cuales corresponden a sustancias naturales, como madera [33].

La combinación de propiedades que se produce al sintetizar un nanocompósito depende directamente de las características de tanto la carga como de la matriz, pero además de las condiciones en las cuales se realice la síntesis del compósito. La carga puede ser agregada al polímero mediante polimerización *in-situ*, o posterior a la obtención del plástico, a través de mezclado en fundido considerando diversos factores para la obtención del material de las características deseadas.

Dentro de los polímeros, el polipropileno, se constituye como uno de los plásticos más utilizados en la industria, debido a que se trata de un material inerte, además de presentar buena resistencia al calor, rigidez y elasticidad, y por sobre todo, bajos costos de síntesis y manufacturación, además de una gran versatilidad para generar distintos tipos de compuestos y estructuras [30].

La posibilidad de otorgarle al polipropileno diversas propiedades mediante la creación de compuestos abre aún más las posibilidades de explotar este material [31]. El polipropileno es un polímero termoplástico perteneciente al grupo de las poliolefinas. Es el segundo material polimérico con el segundo mayor nivel de producción, detrás del polietileno, alcanzando el año 2007, a una producción anual de 45.1 millones de toneladas [32]. La alta demanda de este material se debe a sus diversas aplicaciones como materia prima de diversos empaques, textiles, equipamiento de laboratorio o partes de automóviles, o equipamiento electrónico, y es concentrada principalmente en países de la región del noreste asiático, como China, y de Norteamérica, como se da cuenta en la *Figura 2* que representa gráficamente los porcentajes de demanda mundial de polipropileno para el año 2004.

La utilización de cargas en escala nanométrica ha significado un gran avance en la ciencia e ingeniería de polímeros, debido al considerable aumento en el área superficial que involucra la utilización de materiales en dicha escala. La nanotecnología puede ser definida como la ciencia e ingeniería involucrada en el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de materiales y dispositivos cuya más pequeña organización estructural, en al menos una dimensión, se encuentra en la escala nanométrica (un billonésimo de un metro) [34].

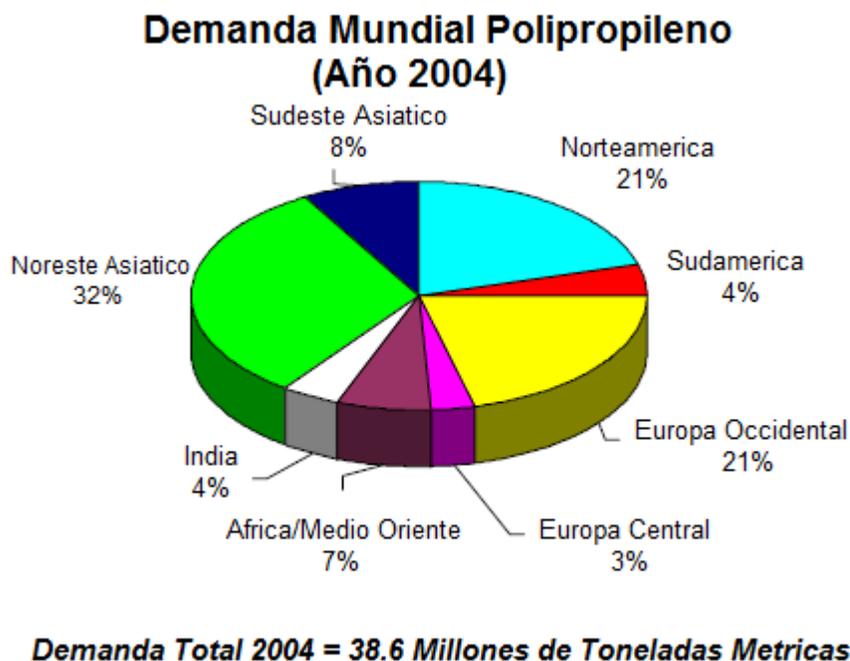


Figura 2: Segregación regional de la demanda mundial de polipropileno para el año 2004 [32]

La utilización de materia en escala nanométrica trae consigo un considerable aumento en el área superficial de los materiales, potenciando su reactividad química, sus propiedades mecánicas, sus propiedades eléctricas y magnéticas, entre otras. Al presentar una mayor área superficial, las nanopartículas contienen gran parte de sus moléculas en la superficie, lo que implica un aumento en la energía superficial, potenciando así su potencial reactivo. La inserción de nanopartículas a matrices poliméricas permite generar compósitos, llamados comúnmente Nanocompósitos Poliméricos, que aprovechen la gran cantidad de área superficial de las cargas para distintos usos que se vean potenciados por una mayor energía superficial y reactividad de los materiales.

A la hora de manufacturar nanocompósitos poliméricos biocidas a base de cobre, se debe tener en consideración el hecho de que son los iones Cu^{+2} los agentes biocidas, y por lo tanto es fundamental que el material sea capaz de liberar los iones y que estos se

encuentren disponibles en la superficie del material, para que exista acción antimicrobiana. Debido a que el cobre lixivia iones mediante la acción corrosiva del oxígeno en medio acuoso, el material debe permitir: la difusión de agua a través de los espacios libres del polímero, la lixiviación de los iones mediante la acción del agua y la difusión de los iones hasta la superficie del compuesto.

La difusión del agua a través de un polímero es un fenómeno complejo. Este se puede ver privilegiado si la matriz del compuesto corresponde a un polímero polar, o que tenga afinidad por el agua. Sin embargo, los polímeros de más bajo costo (que pueden ser consideradas *commodities*), las poliolefinas, son polímeros de naturaleza apolar, por lo que tendrán un comportamiento de tipo hidrofóbico. Se constituye, entonces, como un desafío el buscar maneras de favorecer la difusión del agua a través de los espacios libres del polímero para potenciar las capacidades biocidas del material.

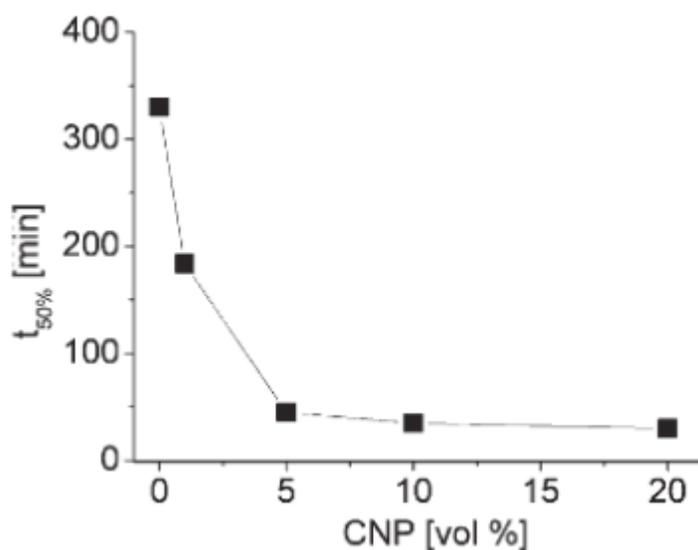


Gráfico 1: Tiempos que tardan los nanocompuestos para eliminar el 50% de una colonia de *E. coli* para distintas cargas de nanopartículas de cobre [35]

Entre los estudios de compósitos poliméricos rellenos con nanopartículas de cobre, en el realizado por Palza et al. en el año 2009 [35], se analizan las propiedades biocidas de materiales manufacturados con distintas proporciones de relleno. En él, nanocompuestos con matriz de polipropileno y carga de nanopartículas de cobre fueron preparados mediante el método de mezclado en fundido, con cargas de 0%, 1%, 5%, 10% y 20% de NP de cobre en v/v y sus propiedades biocidas fueron analizadas en pruebas con la bacteria *E. coli*. En el Gráfico 1 [35] se resumen los resultados obtenidos en dicho estudio, cuantificando la acción biocida de cada compuesto con el parámetro $t_{50\%}$ [min], que da cuenta del tiempo que tarda cada material en eliminar el 50% de la colonia de bacterias. Se puede observar una disminución sustantiva en dicho tiempo entre los compuestos con un 0% y un 5% de carga, pero no así entre los que van de un 5% a un 20% de carga.

1.2.3 NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS.

A la hora de sintetizar, funcionalizar y mezclar nanopartículas, el fenómeno de agregación se ha transformado en un problema común y de compleja solución para poder estudiar sus propiedades, y para utilizarlas a gran escala [36]. Convencionalmente, la agregación de nanopartículas se explica como la directa atracción mutua entre partículas, mediante la acción de fuerzas de van der Waals, o de enlaces químicos [37], lo que lleva a las nanopartículas a formar *clusters* o aglomerados de mayor tamaño, llegando incluso tamaños que escapan de la escala nanométrica.

Dada la naturaleza del fenómeno de agregación, consideraciones de la Ciencia Coloidal deben ser tomadas en cuenta, si lo que se busca es combatirlo. Es por esto que algunas estrategias que se pueden emplear corresponden a recubrir la superficie de las nanopartículas con algún agente externo, o bien modificar las cargas superficiales de las partículas de modo de generar repulsión entre ellas [37]. La intervención físico-química de las partículas se establece entonces como el camino adecuado para tratar con este fenómeno.

Las nanopartículas híbridas corresponden a partículas en escala nanométrica que presentan dos fases de composición química distinta, y han sido estudiadas ampliamente en los últimos años [38], principalmente con el fin de evitar la agregación al utilizarlas. Generalmente, una de las fases se presenta como soporte, y actúa como punto de crecimiento de la segunda fase. Al soportar una sustancia en otra fase, mediante un anclaje por enlace químico, se prevé que las partículas no tenderán a agregarse debido a que las fuerzas de atracción con el soporte las mantendrán ancladas, y a los impedimentos estéricos que la morfología de las partículas produzcan.

Además, la síntesis de nanopartículas de cobre metálico es un procedimiento complejo y sumamente caro, pues se utilizan en general técnicas *top-down* (como la *wire explosión technique*) [39], intensivas en energía. En cambio, es factible sintetizar nanopartículas híbridas de cobre mediante procesos sencillos de reacción en solución.

Por todo esto es que las nanopartículas híbridas de cobre se constituyen como excelentes candidatos para utilizarlas como carga de un nanocompósito polimérico con fines biocidas, pues así se permitiría evitar el fenómeno de agregación, conservando tanto las propiedades antimicrobianas de la carga, como las propiedades inherentes de la matriz, además de que si se elige correctamente el soporte de las nanopartículas híbridas, se pueden agregar nuevas funcionalidades a los compósitos: por ejemplo, si como soporte se emplean partículas hidrofílicas como sílicas, se puede favorecer el transporte de la humedad a través de un polímero originalmente hidrofóbico, o si emplean nanotubos de carbono, los que conducen la electricidad, se podría convertir un polímero aislante eléctrico, en un material conductor.

El desafío, entonces, guarda relación con la selección de un buen material para actuar como soporte de las nanopartículas híbridas, además de la esquematización de los procedimientos de formación de los híbridos, considerando que estos sean factibles de llevar a escala industrial.

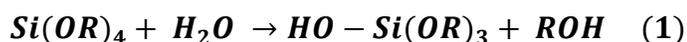
1.2.4 NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE COBRE SOPORTADAS EN SÍLICA

1.2.4.1 SOL-GEL

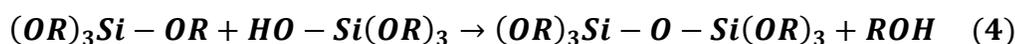
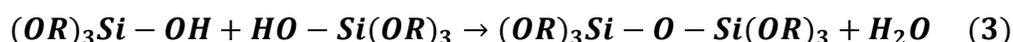
Sílica es el nombre que se le asigna al óxido de silicio (SiO_2) y sus complejos hidratados ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). La sílica se puede encontrar naturalmente en minerales como el cuarzo o en plantas como el bambú, el arroz o la cebada, sin embargo, la mayor parte de la sílica empleada industrialmente, es de origen sintético, la cual a diferencia de la que se encuentra en estado natural, puede tener una estructura amorfa [40].

El método más utilizado para la síntesis de distintas estructuras a base de sílica, corresponde al *sol-gel*, debido principalmente a su simpleza y sobre todo, a su versatilidad. En esta técnica, moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensan para formar una red de siloxanos. La polimerización suele iniciarse utilizando un alcoxisilano ($\text{Si}(\text{OR})_4$, donde $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ o C_3H_7), como precursor, el cual es hidrolizado en solución y se condensa con algún grupo silanol vecino. De esta forma, reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente, formando partículas estables de tamaño coloidal [40].

Al ir progresando la condensación, pequeñas redes de siloxanos en tres dimensiones, van formándose. La reacción de condensación puede verse influenciada mediante la adición de un electrolito o a través de un cambio en el pH de la solución. Controlando estos dos factores, permite favorecer ya sea el crecimiento de las partículas o el entrecruzamiento de estas para formar cadenas [40]. De esta forma, mediante esta técnica se puede obtener un *sol* de partículas de tamaño controlado, o un *gel*, donde los espacios intersticiales de las cadenas son ocupados por el solvente de la solución. Para que ocurra la condensación es necesario que las moléculas del precursor hidrolicen, de modo que dos grupos silanol de moléculas distintas tengan la posibilidad de unirse. La reacción de hidrólisis, de una molécula de precursor orgánica genérica es como sigue se muestra en la *Ecuación 1* [41]. Siguiendo ese mecanismo, es posible que la misma molécula pueda hidrolizar más radicales, pudiendo hidrolizarse completamente [41], como se representa en la *Ecuación 2*.



Finalmente, una molécula parcialmente hidrolizada puede condensarse con otra vecina, de acuerdo a los siguientes mecanismos, de acuerdo al mecanismo expuesto en la *Ecuación 3* y *Ecuación 4* [41].



La reacción permite pues, el crecimiento de partículas de un tamaño controlado, con la posibilidad de generar entrecruzamiento entre las mismas partículas, formando redes, las cuales encerrando el líquido de la solución, forman geles.

La reacción *sol-gel*, esquematizada en la *Figura 3*, es activada mediante un catalizador, los cuales pueden ser de tipo ácido o tipo básico. En condiciones catalíticas ácidas, la cinética de la hidrólisis se ve privilegiada en comparación con la de la condensación. En tal caso, se forman redes de óxido de silicio lineales, las cuales se enredan unas con otras, y que formando ramas adicionales atrapan en el interior de ellas parte del fluido en el cual están suspendidos, dando paso a un gel.

En el caso de catalizar en un medio básico, se prima la cinética de la reacción de condensación, lo que conduce a la generación de redes poliméricas altamente ramificadas, debido a que una misma molécula puede condensar en más direcciones al poseer el silicio cuatro enlaces que pueden perderse para condensar. Estas redes más ramificadas dan como resultado cuerpos más densos que no generarán gelación, y por lo tanto se comportan como partículas.

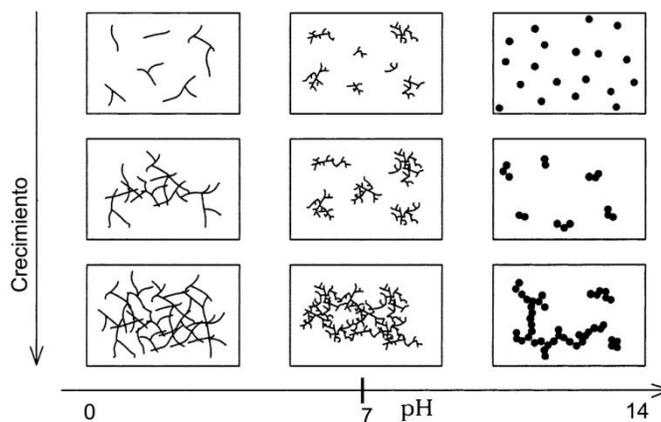


Figura 3: Representación del crecimiento de los coloides de sílica, sintetizados mediante el método sol-gel, a distintos pHs [42]

Por tanto, nanopartículas de sílica pueden ser preparadas de forma sencilla mediante el método *sol-gel*, trabajando a pH básico. Las nanopartículas sintetizadas pueden presentar distintas morfologías, mediante la adición de agentes surfactantes que den forma al crecimiento de los coloides, las cuales tendrán una tendencia a formar esferas en ausencia de agentes externos. El tamaño de las partículas puede ser preestablecido mediante un firme control del pH [43].

1.2.4.2 NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE COBRE SOPORTADAS EN SÍLICA

Las nanoesferas de sílica sintetizadas mediante el método *sol-gel*, son un muy buen material para ser empleado como soporte de nanopartículas híbridas, al presentar grupos terminales $-OH$, los cuales pueden ser hidrolizados transformándose en buenos

puntos de anclaje para el crecimiento de las partículas de cobre, reemplazando los átomos de hidrogeno. Más aún, las sílicas sintetizadas por este método presentan baja dispersión en tamaño y morfología, además de tratarse de una síntesis económica, y sencilla.

En los últimos años existen variados reportes dando cuenta de la utilización de nanoesferas de sílica [9-11] y nanofibras de sílica [17], como soportes de nanopartículas híbridas. Kim et al [9], sintetizaron en 2006 nanopartículas híbridas de SiO_2/Cu , utilizando nanopartículas de SiO_2 de cerca de 90 [nm] de diámetro sintetizadas mediante la método *sol-gel*, basándose en el método de Stöber, como soportes de las partículas de cobre. La deposición de las partículas de cobre se realizó mediante el mezclado en solución de las nanoesferas de sílica con cloruro de cobre (CuCl_2) en medio acuoso, utilizando solución amoniacal (NH_4OH) como catalizador, para dos de las cuatro muestras preparadas. Los resultados del estudio muestran una correcta deposición de las partículas de cobre en las nanoesferas de sílica, una buena distribución de las mismas y bajos niveles de agregación, como se puede observar en la fotografía de transmisión electrónica (TEM) de las cuatro muestras preparadas (Figura 4).

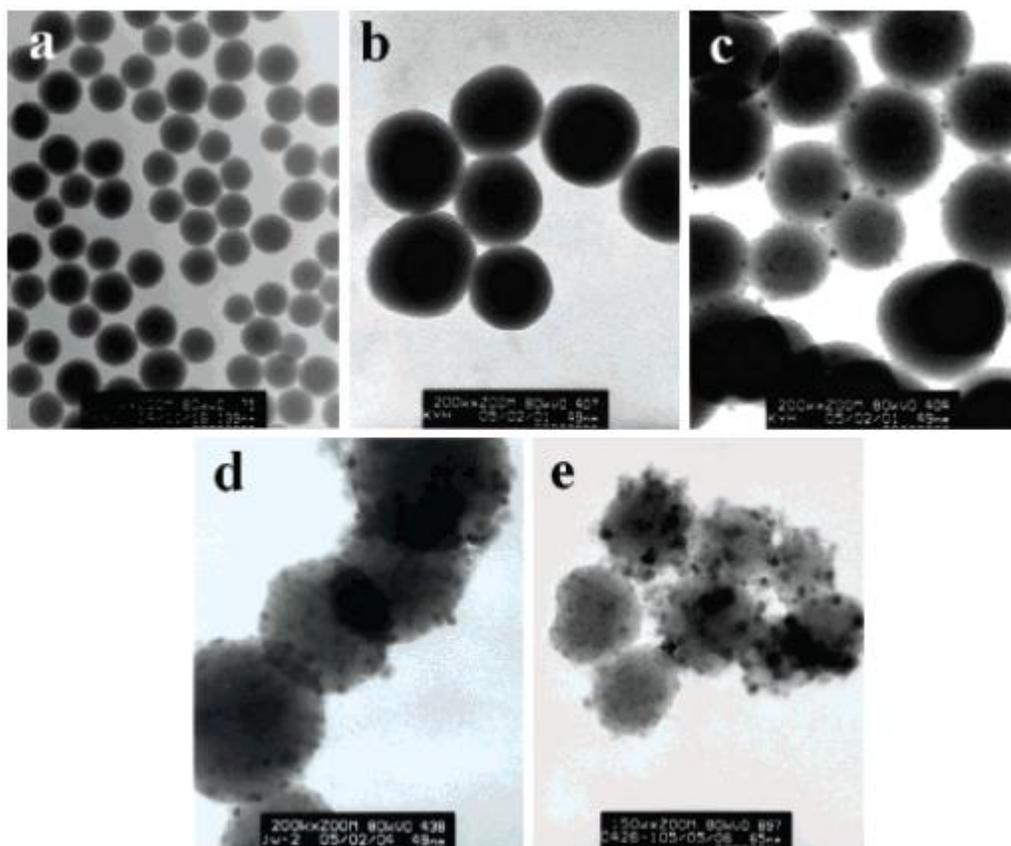


Figura 4: Fotografías de microscopía electrónica (TEM) de nanopartículas de SiO_2/Cu . (a) Sílicas puras; (b) y (c) Híbridos preparados sin catalizador y con distintas concentraciones de precursor; (d) y (e) Híbridos preparados con idéntica concentración de precursor y con distinta de catalizador [9].

El estudio citado, además da cuenta del mecanismo de deposición del cobre en las nanoesferas de sílica. Los iones cobre disociados del cloruro de cobre producen un ataque electrofílico a los grupos terminales de las nanoesferas, reemplazando los átomos de hidrogeno por cobre. El propósito de utilizar solución amoniacal es propiciar un mecanismo alternativo para deprotonar las sílicas, como da cuenta la *Figura 5* [9].

Si bien el mecanismo propuesto responde a como el cobre se podría deponer en las partículas, poca información se entrega sobre el mecanismo de crecimiento del mismo en la superficie de las esferas. Más aún, no se concluye concretamente que tipo de estructura molecular o cristalina presentan las partículas de cobre, pues si bien se habla continuamente de nanopartículas de cobre, no se especifica si se trata de cobre metálico, algún óxido de cobre u otro tipo de compuesto el que se observa en las fotografías TEM. Lo que sí se concluye, es la existencia de cobre en los híbridos, información que entregan EDX realizados a los híbridos, que muestran porcentajes desde 8,04% a 26,99% de peso en cobre. Los híbridos con mejor dispersión y menor agregación (*Figura 4d*) presentan un 20,18% de peso en cobre.

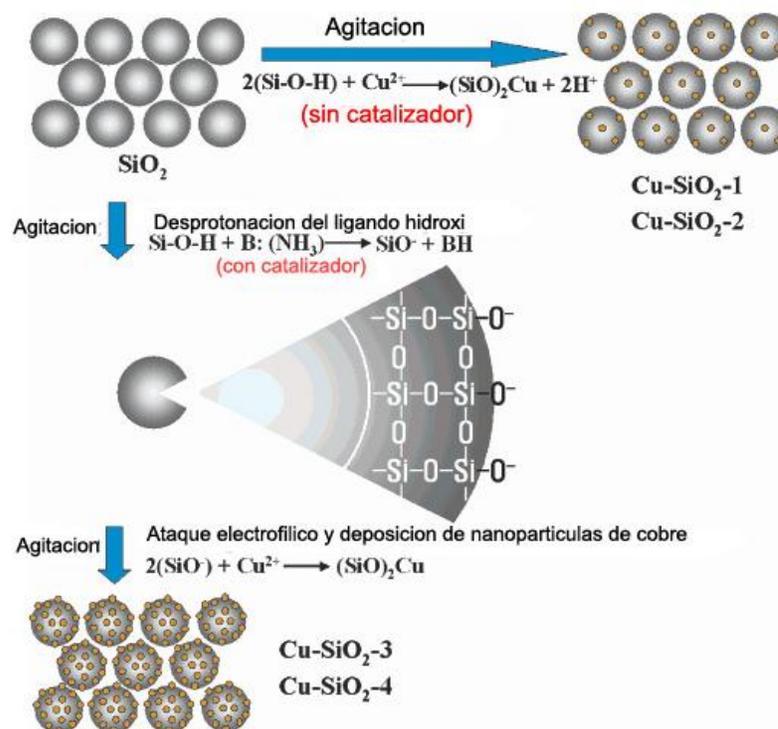


Figura 5: Esquematización del mecanismo propuesto por Kim et al. para la deposición del cobre en la superficie de las sílicas [9].

Por otra parte, nanopartículas híbridas de cobre soportadas en sílicas, fueron preparadas por Zielecka et al., recientemente, mediante deposición *in-situ* del cobre durante la síntesis sol-gel de las sílicas [44]. Estos híbridos son sintetizados considerando

su utilización como agregado a pinturas de modo de otorgarles propiedades antimicrobianas y fungicidas. Si bien las caracterizaciones realizadas a las nanopartículas obtenidos en este estudio dan cuenta de la presencia de cobre en estado nanométrico, la deposición no presenta los resultados del estudio de Kim [9], lo que puede observarse en la *Figura 6*, correspondiente a una fotografía de barrido electrónico (SEM) de las muestras. El porcentaje de cobre en las muestras obtenidas alcanza un 4,5% p/p, muy por debajo de lo obtenido por Kim [9].

Un tercer estudio da cuenta de una síntesis *in-situ* de los híbridos [45], siguiendo una metodología similar a la empleada por Zielecka, al agregar acetato de cobre a la solución de nanoesferas de sílica generado mediante el método *sol-gel*. Del mismo modo, el porcentaje del peso de cobre presente en las soluciones, no alcanza más del 4,45% p/p, lo que también es significativamente menor a los resultados obtenidos por Kim [9].

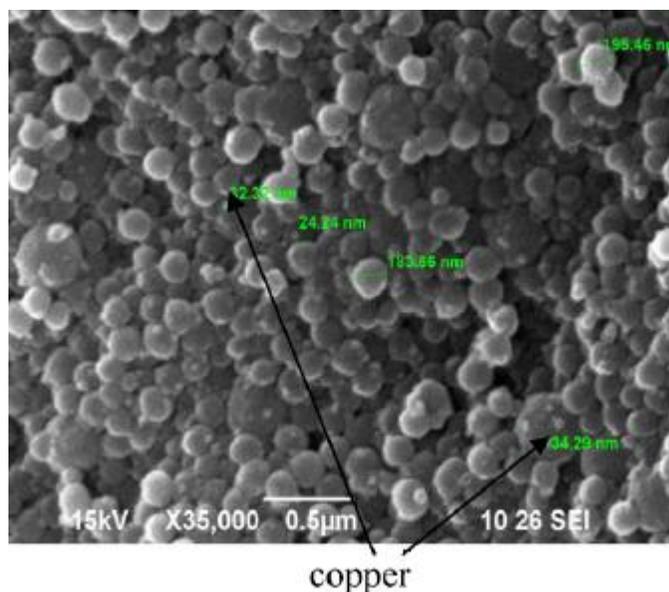


Figura 6: Fotografía de barrido electrónico (SEM) de nanopartículas de cobre depositados en nanoesferas de sílica. Las flechas indican la presencia de las nanopartículas de cobre [44].

Nanopartículas híbridas sintetizadas bajo alguno de estos métodos, serían ideales para su utilización como carga para formar un nanocompósito biocida porque se obtienen nanopartículas capaces de prevenir la agregación al mezclarlas con el polímero. Más aún, las nanopartículas de sílica presentan un comportamiento hidrofílico, en contraposición con el comportamiento hidrofóbico de las poliolefinas como el polipropileno, y en vista de que la presencia de humedad es necesaria para la lixiviación de iones Cu^{+2} , el relleno de la matriz polimérica con híbridos soportados en sílica no solo colaboraría a la generación de espacios libres en la matriz por la cual el agua pueda

difundir alcanzando las nanopartículas, sino que también promovería dicha difusión. Por lo demás, nanocompuestos de esta naturaleza no han sido reportados hasta la fecha en la literatura.

Finalmente, es de vital importancia una correcta caracterización de las partículas producidas según este método para poder entender los mecanismos de deposición y crecimiento, además de su naturaleza, y así poder comprender y predecir la supuesta liberación de iones de los nanocompuestos.

1.2.5 NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE COBRE SOPORTADAS EN NTC

Los nanotubos de carbono (NTC) corresponden a alótropos del carbono que presentan una estructura cilíndrica, con un diámetro ubicado en la escala nanométrica, y un largo que puede alcanzar varios centímetros, pudiendo presentar, así, relaciones de largo/diámetro de siete órdenes de magnitud. Se pueden representar como láminas de grafeno, enrolladas sobre sí mismas, como las que se representan en la *Figura 7*, por lo que se trata de mallas de carbono donde cada átomo presenta una hibridación sp^2 .

A grandes rasgos, los nanotubos de carbono se presentan como un tubo independiente, y se conocen como *nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS)* o como varios tubos concéntricos de diámetro ascendente, llamados *nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM)*.

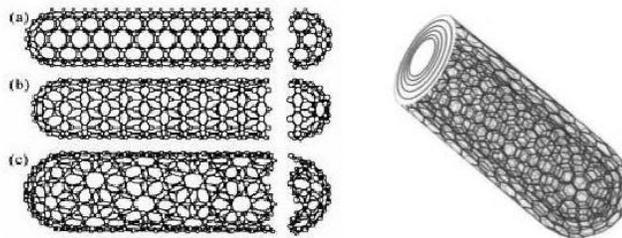


Figura 7: Esquematización de nanotubos de carbono de pared simple y pared múltiple, con distintas quiralidades [46]

Los estudios realizados con el fin de buscar potenciales aplicaciones de los NTC son variados y no dejan de aumentar con el tiempo. En el campo de la óptica y la electrónica, se ha investigado el potencial de estas partículas para ser empleadas en nanocircuitos, debido a su excelente capacidad conductora [47].

Al sintetizar estas nanopartículas, suelen generarse impurezas en la superficie de los tubos, generalmente a base de compuestos oxigenados. Si bien se trata de impurezas que pueden contaminar las muestras, estos compuestos oxigenados, conocidos como grupos funcionales superficiales de oxígeno (SOFG), pueden actuar como sitios de anclaje o de nucleación, para el crecimiento de partículas metálicas u óxidos metálicos [48]. Esta factibilidad abre un campo de nuevas posibles aplicaciones de los NTC, considerando la posibilidad de modificar su superficie e introducir una nueva fase, capaz de doparlos con nuevas propiedades. Lo anterior, y la baja toxicidad para el ser humano que tienen estas partículas, hacen de los nanotubos de carbono potenciales soportes para la generación de nanopartículas híbridas de cobre.

Estudios de síntesis de híbridos de NTC con partículas metálicas han sido reportados en la literatura [48,49], pero su utilización para soportar nanopartículas de cobre no ha sido explorada de una forma exhaustiva, probablemente por la incapacidad de visualizar posibles aplicaciones de dichos híbridos. Chen et al. en el año 1999 [13], dieron cuenta de la deposición de partículas de cobre en NTC, basándose en resultados de espectrometría XPS y fotografías de transmisión electrónica (TEM). Por su parte, en 2006, Wang et al. [12] sintetizaron de manera similar los híbridos, y obtuvieron cobre metálico soportado en los nanotubos (fotografía SEM en la *Figura 8*), mediante la obtención de óxido de cobre (CuO), y la reducción de dicho compuesto a cobre metálico mediante la acción catalítica de carbón amorfo y otras impurezas presentes en los nanotubos.

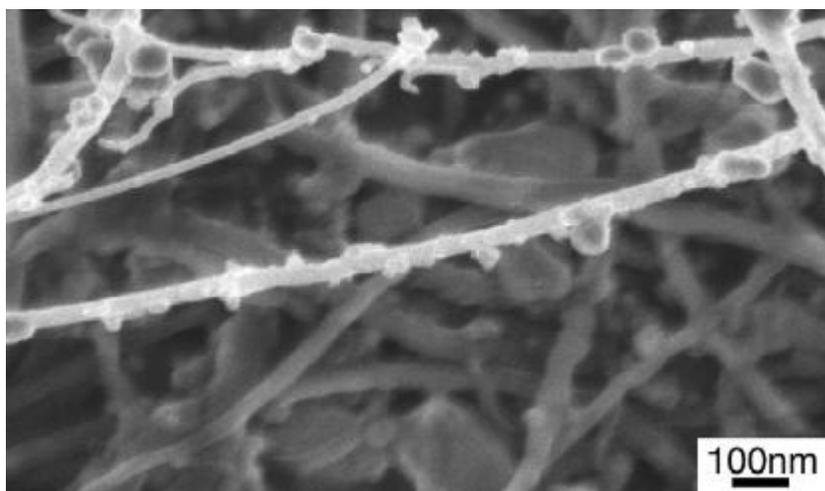
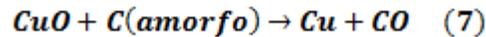
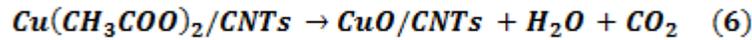
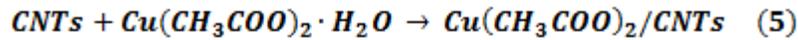


Figura 8: Fotografía de barrido electrónico (SEM) de nanopartículas de cobre depositadas en nanotubos de carbono [12]

Los híbridos fueron obtenidos mediante la disolución de nanotubos de carbono de pared simple en etanol, agregando acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) como precursor. Los autores proponen como mecanismo, la deposición directa del acetato de cobre en los SOFGs, y su descomposición a CuO anclado en los NTC, y finalmente la consiguiente reducción por acción de las impurezas. Este proceso se resume mediante las reacciones descritas en la *Ecuación 5*, *Ecuación 6* y *Ecuación 7*.



Este método se constituye como un procedimiento adecuado para sintetizar nanopartículas híbridas de NTC/Cobre, debido a su simpleza y su factibilidad de llevarlo a escala industrial. Más aún presupone la obtención de varios híbridos: con acetato de cobre, con óxido de cobre y con cobre metálico.

Si bien los nanotubos de carbono no presentan un comportamiento hidrofílico como las sílicas, por lo que no se obtendría un desempeño ideal al manufacturar un nanocompósito en términos de rendimiento bactericida (aunque esta propiedad podría ser de utilidad si lo que se busca es controlar la liberación de iones, y prolongar la duración de las partículas), las variadas propiedades inherentes a estas partículas permiten conceptualizar nanocompuestos híbridos no solo con propiedades biocidas, sino también con excelentes propiedades mecánicas o con la capacidad de conducir la electricidad, por ejemplo. Más aún la adición de los nanotubos de carbono modificados, puede colaborar a modificar la cristalinidad del compuesto, pudiéndose generar una mayor cantidad de espacios libres que permitan la difusión de agua.

1.2.6 PREPARACIÓN DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CARGADOS CON NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS

La preparación de un nanocompósito polimérico involucra la inserción y correcta dispersión de la carga en la matriz, para lo cual existen diversos métodos, que se pueden categorizar en dos grupos: métodos *ex-situ* y métodos *in-situ* [50].

Los métodos *in-situ* son aquellos en los cuales el polímero es sintetizado en presencia de las nanopartículas. La síntesis de las nanopartículas puede realizarse mediante polimerización *in-situ*, esto es que la formación de las nanopartículas ocurre de forma simultánea a la polimerización del monómero, o bien una vez que el polímero ya se encuentra manufacturado.

Comúnmente se emplean 3 métodos distintas para producir un nanocompósito vía síntesis *in-situ*. Estas son el método de dispersión, consistente en mezclar una solución diluida del polímero con el precursor de las partículas y llevar a cabo la reacción en la solución, el método de deposición, donde la solución del polímero y el precursor son depositados en substrato y las reacciones son llevadas a cabo en el film sólido, y el método de inmersión, en donde el polímero en estado sólido se sumerge en una solución donde se encuentra disuelto y disperso el precursor permitiendo que este difunda a través de la matriz del polímero y reaccione en su interior [51].

Los métodos *ex-situ*, por su parte, involucran la mezcla de las nanopartículas, ya sintetizadas, con el polímero. La mezcla suele hacerse mediante dos métodos: disolviendo el polímero en un solvente, o fundiendo el polímero a altas temperaturas y asegurando una correcta agitación que permita una buena dispersión de la carga en la matriz.

El método de solución requiere la utilización de un solvente *ad-hoc* que permita la correcta disolución del polímero. Se deben dispersar correctamente las nanopartículas ya sintetizadas en la solución del polímero y el solvente, mediante agitación mecánica energética. La obtención del compósito se realiza evaporando el solvente, precipitando el compósito o utilizando un substrato en el cual este se pueda deponer. La utilización de un medio poco viscoso tiende a potenciar la correcta dispersión de las nanopartículas en el polímero [52].

Por su parte, el método del mezclado en fundido involucra llevar al polímero a altas temperaturas hasta fundirlo, de modo de poder utilizarlo directamente como solvente de las nanopartículas. Si bien a priori se constituye como un procedimiento sencillo, pues no se deben buscar solventes que permitan la disolución del polímero, deben controlarse las condiciones de operación, ya que trabajar a altas temperaturas puede dañar a la matriz y las fuerzas de corte generadas con la agitación pueden degradar tanto al polímero como a las nanopartículas [53]. La adición de aditivos que protejan al polímero de la degradación o la oxidación puede colaborar a evitar estos problemas.

1.2.7 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

En el presente proyecto, se sintetizaron nanopartículas híbridas de cobre en dos soportes distintos: nanoesferas de sílica de 100 [nm] de diámetro y nanotubos de carbono de pared múltiple. Las nanoesferas de sílica fueron sintetizadas mediante el método *sol-gel*, mientras que los nanotubos de carbono fueron adquiridos comercialmente. Las síntesis de las nanopartículas híbridos fue realizada en solución, a partir de sales de cobre (cloruro de cobre y acetato de cobre, respectivamente). Se escogieron dichos soportes buscando otorgar nuevas propiedades al nanocompósito.

Las partículas obtenidas fueron caracterizadas mediante diversas técnicas y se estudiaron sus tasas de liberación iones de cobre, mediante lixiviación en agua desionizada y medición indirecta de la concentración de iones de la solución.

Posteriormente se utilizaron las nanopartículas sintetizadas como carga de nanocompósitos, los cuales fueron manufacturados mediante un método *ex-situ* de mezclado en fundido, utilizando un equipo escalable a nivel industrial. La cinética de liberación de iones de cobre de los compósitos también fue estudiada, mediante la preparación de placas las cuales también fueron lixiviadas en agua desionizada. Si bien no se llevaron a cabo pruebas biológicas a las partículas o los compósitos, los resultados de liberación de iones fueron comparados con estudios biológicos de partículas similares disponibles en la literatura.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar nanopartículas híbridas de cobre con potenciales propiedades biocidas, para utilizarlos como relleno de una matriz de polipropileno

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- *Sintetizar nanopartículas híbridas de cobre soportadas en nanoesferas de sílica y en nanotubos de carbono.*
- *Caracterizar los híbridos producidos mediante Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), Difracción de Rayos-X y análisis ICP.*
- *Preparación de nanocompuestos de polipropileno, utilizando las nanopartículas híbridas sintetizadas, como relleno.*
- *Estudiar la tasa de liberación de iones de cobre de los nanocompuestos.*

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se listan los materiales, reactivos y equipos que se emplean en la parte experimental del trabajo. Considerando que son variadas las etapas de síntesis del trabajo, se enumerarán los materiales, reactivos y equipos para cada una de ellas.

3.1.1 SÍNTESIS DE NANOESFERAS DE SÍLICA

- Reactivos y Materiales:
 - TEOS (*Aldrich*)
 - Agua Desionizada
 - Etanol Absoluto (*J.T. Baker*)
 - Solución Amoniacal, NH_4OH (*Merck*)
 - 1 Vaso Precipitado 1000 [mL]
 - 1 Balón de 1000 [mL]
 - 1 Jeringa 20 [mL]
 - 1 embudo

- Equipos:
 - Agitador Magnético
 - Baño de Temperatura (*Digisystem*)
 - Estufa
 - Molino (*Cole Parmer*)
 - Mufla (*Labtech*)

3.1.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS SiO_2/Cu

- Reactivos y materiales:
 - Nanoesferas de sílica de 100 [nm] de diametro, sintetizadas en el laboratorio de Ingeniería de Polímeros de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
 - Cloruro de Cobre (CuCl_2) (*Aldrich*)

- Acetato de Cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (98%, ACS Reagent) (*Sigma Aldrich*)
 - Agua desionizada
 - Solución Amoniacal, NH_4OH (*Merck*)
 - 1 Vaso Precipitado 1000 [mL]
 - Mortero
- Equipos:
 - Agitador Magnético
 - Sonicador de baño (*Transsonic 700/4 ELMA*)
 - Sonicador de cañón (*Sonics Vibracell*)
 - Estufa
 - Bomba de vacío
 - Mufla (*Labtech*)
 - Medidor de pH

3.1.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS NTC/CU

- Reactivos y Materiales:
 - Nanotubos de carbono (*0150 P Bayer MaterialScience*)
 - Acetato de Cobre, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (98%, ACS Reagent) (*Sigma-Aldrich*)
 - Etanol Absoluto (*J.T. Baker*)
 - 1 Vaso Precipitado 1000 [mL]
 - Mortero
- Equipos:
 - Sonicador de baño (*Transsonic 700/4 ELMA*)
 - Sonicador de cañón (*Sonics Vibracell*)
 - Estufa
 - Bomba de vacío
 - Mufla (*Labtech*)

3.1.4 ANÁLISIS DE LIBERACIÓN DE IONES DE POLVOS

- Reactivos y Materiales:
 - Nanopartículas híbridas de SiO_2/Cu , sintetizadas en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros.
 - Nanopartículas híbridas de NTC/Cu, sintetizadas en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros.
 - Agua Desionizada

- Hidroxilamina Clorada (*Merck*)
 - Solución Tampón
 - Neucoproína (*Merck*)
 - Tubos de Ensayo
 - Pipeta 10 [mL]
 - Micropipeta (*Pipet4u*)
- Equipos:
 - Centrifuga (*Hanil Supra 22k*) (*Figura 9a*)
 - Espectrofotómetro (*Genova [198-1000nm]*, modelo 6300 UV-Visible) (*Figura 9b*)

3.1.5 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO

- Reactivos y Materiales:
 - Polipropileno (*PH 0320 Petroquim S.A*)
 - Nanopartículas híbridas de SiO₂/Cu, preparadas en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros
 - Nanopartículas híbridas de NTC/Cu, preparadas en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros
 - Antioxidante

- Equipos:
 - *Brabender Plasticorder* (*Figura 9c*)
 - Prensa Hidráulica

3.1.6 ANÁLISIS DE LIBERACIÓN DE IONES DE PLACAS DE NANOCOMPÓSITOS

- Reactivos y Materiales:
 - Nanocompósitos de Polipropileno con nanopartículas de SiO₂/Cu como carga, preparados en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros
 - Nanocompósitos de Polipropileno con nanopartículas de NTC/Cu como carga, preparados en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros
 - Agua Desionizada
 - Hidroxilamina Clorada (*Merck*)
 - Solución Tampón preparada en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros

- Neucoproína (*Merck*)
 - Tubos de Ensayo
 - Pipeta 10 [mL]
 - Micropipeta (*Pipet4u*)
-
- Equipos:
 - Espectrofotómetro (*Genova [198-1000nm], modelo 6300 UV-Visible*) (*Figura 9b*).

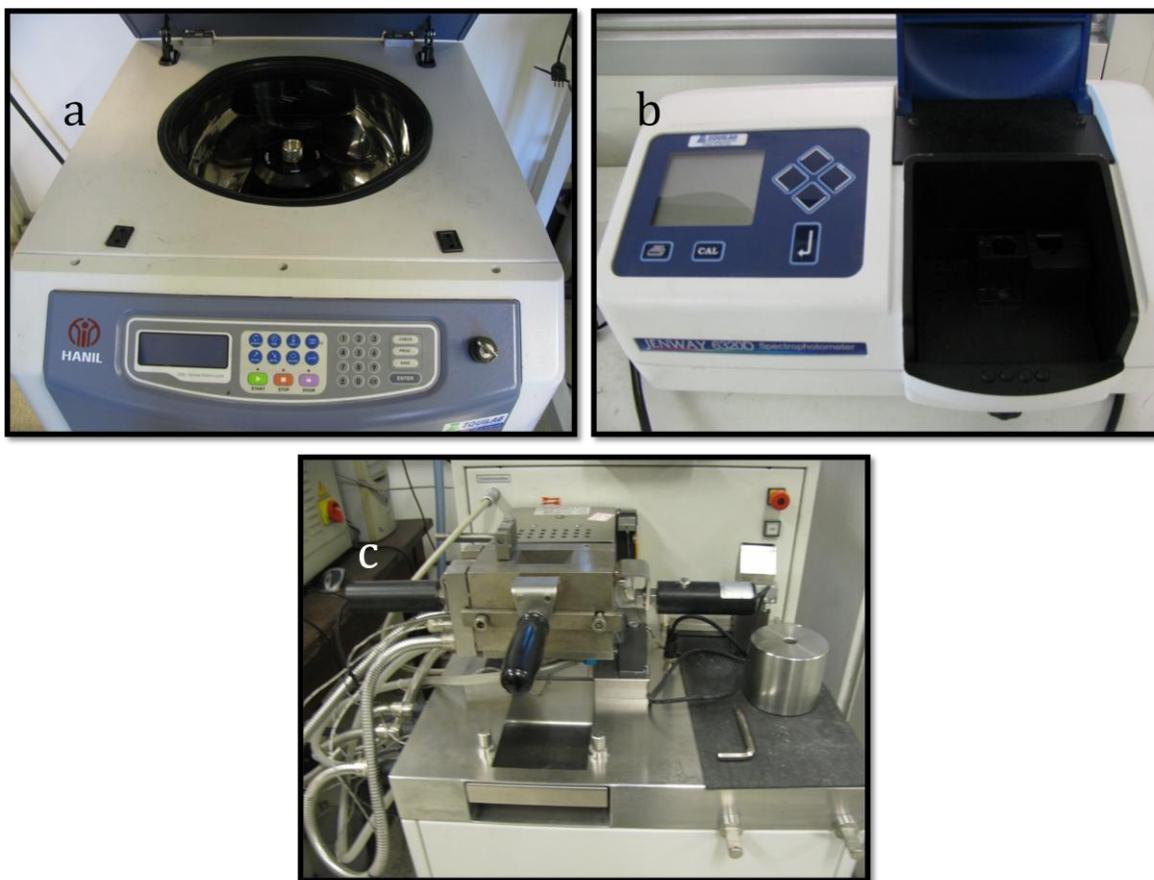


Figura 9: (a) Centrifuga (Hanil Supra 22k); (b) Espectrofotómetro (Genova [198-1000nm], modelo 6300 UV-Visible); (c) Brabender Plasticorder.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todas las síntesis y mediciones fueron efectuadas en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología (DIQBT), de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile. Las caracterizaciones también fueron efectuadas en dependencias de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.2.1 SÍNTESIS DE NANOESFERAS DE SÍLICA

Se sintetizaron nanoesferas de sílica de 100 [nm] para constituirse como el soporte de nanopartículas híbridas mediante el método *sol-gel*. Se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor, agua desionizada como iniciador, y solución amoniaca (NH_4OH) al 25% como catalizador básico. Como medio de la reacción, se empleó etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

En un balón de 1000 [mL] se mezclan 292 [mL] de TEOS con 550,8 [mL] de etanol absoluto, constituyendo la solución 1, con inyección de nitrógeno gaseoso (N_2), para evitar que el TEOS reaccione con el agua de la atmosfera. Paralelamente, se mezclan en otro recipiente el resto de los reactivos para formar la solución 2: 94 [mL] de agua desionizada, 34,7 [mL] de NH_4OH y 61,2[mL] de etanol absoluto. Ambas soluciones fueron agitadas durante 30 minutos y la solución 2 se llevó a un baño de temperatura a 50 [°C]. Posteriormente, la solución 1 es adicionada a la solución 2 mediante un goteo constante a lo largo de 10 minutos. Una vez terminado el goteo, el recipiente se cubre con papel aluminio y se deja reaccionar durante 5 horas a 50 [°C] [43].

Una vez terminada la reacción, la solución, que adopta un color blanco debido a la formación de las nanopartículas coloidales, se deja secando para evaporar el solvente. Ya evaporado el solvente, las nanopartículas se agrupan formando costras, las cuales deben ser molidas. La molienda fue realizada con un molino eléctrico, obteniendo las nanopartículas en forma de polvo. Finalmente, y para evitar trazas de solvente o de reactivos presentes entre las nanoesferas, el polvo fue calcinado en una mufla, con una rampla de 10 [°C/min], hasta 450 [°C], manteniéndose a esa temperatura por un periodo de 6 horas.

3.2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS SiO_2/Cu

La deposición de cobre en las nanoesferas de sílica se realizó siguiendo el método propuesto por Kim et al [9]. Se mezclan 1,56 [gr] de CuCl_2 , 1,5 [gr] de las nanoesferas de sílicas de 100[nm] de diámetro ya preparadas y 0,5 [mL] de solución amoniaca, en agua desionizada como medio (100 [mL]). La mezcla se llevo a

agitación magnética vigorosa durante 6 horas, en la cual la solución adquiere un color verde claro. Se empleó de un medidor de pH y papel pH, ambos indicando un pH=4. Una vez transcurrido el proceso de reacción, la solución es filtrada al vacío, secada y molida empleando un mortero.

Las partículas, de color verde claro, fueron luego secadas de tres formas distintas: secadas en ambiente (de aquí en más **SiO₂/Cu-1**), calcinadas (con una rampla de 10 [°C/min], hasta 450 [°C] durante cuatro horas, a las que se le asignaron el código **SiO₂/Cu-2**) y secadas al vacío (170 [°C], durante tres horas, denominadas **SiO₂/Cu-3**). Las muestras obtenidas de los tres distintos procesos de secado, fueron caracterizadas, de modo de seleccionar el procedimiento de secado óptimo para emplearlo una vez escalada la reacción.

Paralelamente, se preparó una solución similar, pero ajustando el pH a un comportamiento básico, mediante la adición de mayor cantidad de solución amoniacal. Esto considerando que en la publicación de Kim ^[9] consultada, el pH de la solución preparada se informa que corresponde a 10,96. Así mismo, sin cambiar las proporciones de los demás reactivos, se agregaron 13 [mL] de NH₃OH, alcanzando un pH de 10,6 y una solución de color celeste intenso. Una vez filtradas y molidas las partículas, fueron secadas en ambiente (**SiO₂/Cu-4**) y caracterizadas.

Finalmente, un tercer procedimiento fue efectuado, del mismo modo que la anterior, pero empleando acetato de cobre (Cu(CH₃COO)₂) en vez de cloruro de cobre. Todos los reactivos fueron adicionados en la misma proporción, y se emplearon 1,56 [gr] de acetato de cobre. La solución presentó también una coloración azul intensa y un pH en el orden de 10. De este procedimiento se obtiene la muestra **SiO₂/Cu-5**.

La *Tabla 1* resume las características que pudieron ser medidas u observadas durante las síntesis, de las soluciones preparadas y de sus respectivas nanopartículas.

Muestra	Reactivo	pH	Método de Secado	Color del Sol	Color de Polvo
SiO₂/Cu-1	CuCl ₂	4,1	Secada en ambiente	Verde Agua	Verde Claro
SiO₂/Cu-2	CuCl ₂	4,1	Calcinada	Verde Agua	Gris
SiO₂/Cu-3	CuCl ₂	4,1	Secada en vacío	Verde Agua	Verde Oliva
SiO₂/Cu-4	CuCl ₂	10,6	Secada en ambiente	Celeste Intenso	Celeste
SiO₂/Cu-5	Cu(CH ₃ COO) ₂	10,2	Secada en ambiente	Celeste Intenso	Celeste

Tabla 1: Características observables y medibles de los distintos híbridos preparados de SiO₂/Cu

3.2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS NTC/CU

En un matraz fueron dispersados 0,9 [gr] de nanotubos de carbono de pared múltiple en 200 [mL] etanol técnico (95%) mediante la utilización de un sonicador de cañón. La solución fue llevada a un sonicador de baño, donde se agregaron 3,85 [gr] de acetato de cobre. La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas, procurando evitar que el agua del sonicador se sobrecalentase y pudiera causar que el solvente se evapore.

La solución fue filtrada al vacío y luego secada, obteniéndose costras, las cuales fueron molidas con un mortero manual. El polvo en esta etapa, tiene un color negro, con cristales de azul intenso, que pueden ser visibles. Para el secado final, se probaron dos técnicas: secado en ambiente (**NTC/Cu-1**) y calcinadas (con una rampla de 10 [°C/min] hasta 450 [°C] por 15 minutos; **NTC/Cu-2**). Al calcinar, las partículas adquieren una coloración completamente negra.

La *Tabla 2* resume las características observables de las partículas secadas mediante los dos métodos:

Muestra	Precursor	pH	Método de Secado	Color del Sol	Color de Polvo
NTC/Cu-1	Cu(CH ₃ COO) ₂	-	Secada en ambiente	Negro	Negro/Azul
NTC/Cu-2	Cu(CH ₃ COO) ₂	-	Calcinada	Negro	Negro

Tabla 2: Características sensoriales y medibles de los distintos híbridos preparados de NTC/Cu

3.2.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Los polvos fueron caracterizados utilizando microscopía de transmisión electrónica (TEM) empleando un microscopio electrónico de transmisión (TEM), Phillips Model Tecnai 12 Biotwin operando a 80KV, para dar cuenta de la morfología, el tamaño y la dispersión de las nanopartículas, Difracción de Rayos-x utilizando un equipo Siemens D5000, con el objetivo de identificar el compuesto en el cual se presenta el cobre en los híbridos y análisis ICP, por medio de un equipo ICP-OES, Espectrofotómetro de Emisión - Plasma por Acoplamiento Inductivo (Perkin-Elmer, modelo Optima 7300v) para cuantificar la proporción de cobre.

3.2.5 ANÁLISIS DE LIBERACIÓN DE IONES DE NANOPARTÍCULAS

Para analizar la tasa de liberación de iones de cobre de los híbridos, 0,5 [gr] de los híbridos, tanto los soportados en sílica y nanotubos, fueron disueltos en 40

[mL] de agua desionizada en tubos plásticos y tapadas con parafilm agujereado, de modo de evitar contaminar las muestras pero permitiendo la entrada de aire. Se retiraron muestras de 3 [mL] con duplicado periódicamente, previo centrifugado (19.000 [RPM], 10 [°C], 10 minutos) de los tubos para decantar los polvos y evitar arrastrar partículas. Una vez retirados los 3 [mL] se reponen con agua desionizada fresca.

Las muestras obtenidas se colocaron en tubos de ensayo, agregándoles a 1 [mL] de hidroxilamina 10%, 1 [mL] de solución tampón y 1 [mL] de neucoproína. Estos reactivos cumplen las siguientes funciones:

- ✓ Hidroxilamina 10%: Permite oxidar los iones Cu^{+1} a iones Cu^{+2} , de modo de cuantificar la cantidad de iones totales liberados por los híbridos
- ✓ Solución tampón: Como toda solución tampón, permite ajustar el pH de la muestra, en este caso entre 4 y 4,2, para permitir la correcta acción de la neucoproína.
- ✓ Neucoproína: Reacciona con los iones Cu^{+2} , formando un compuesto que en altas concentraciones, adquiere una coloración amarilla. Tiene una tendencia a precipitar a pHs básicos, razón por la cual se agrega el tampón previamente a la muestra.

Las tres soluciones fueron preparadas en el Laboratorio de Polímeros, siguiendo los pasos descritos a continuación:

- ✓ Hidroxilamina: Se agregan en un matraz de 100 [mL], 10 [gr] de Hidroxilamina clorada (Merck) y se afora con agua desionizada. La solución se lleva al equipo de sonicación de baño durante 10 minutos.
- ✓ Solución tampón: En un vaso precipitado se mezclan 93 [mL] de ácido acético 0,1M y 107 [mL] de acetato de sodio 0,1M. La solución se agita vigorosamente durante 10 minutos.
- ✓ Neucoproína $1,92 \times 10^{-3}$ M: Se agrega a un matraz de 100 [mL], 0,04 [gr] de Neucoproína (Merck) y se afora con etanol al 10% v/v. La solución se sónica en sonicador de baño hasta que se homogenice.

A cada muestra preparada se le cuantificó, luego, su absorbancia, mediante un análisis de colorimetría en un equipo de espectrofotometría de UV-visible. El equipo es capaz de medir la absorbancia de una solución, haciendo incidir un rayo de luz (ajustado en este caso a una longitud de onda de 455 [nm] y calibrado previamente utilizando un blanco) sobre la muestra. El rayo que atraviesa la solución es luego

detectado en el otro extremo, y se le mide su intensidad, la cual permite determinar la absorbancia de la muestra.

La concentración de iones Cu^{+2} de la solución se puede determinar a partir del valor de su absorbancia y mediante la relación:

$$C_{\text{Cu}^{+2}} = \frac{A - 0,012}{0,057} \quad (8)$$

Donde:

A: Absorbancia []

C: Concentración de iones [ppm]

Compilando los datos obtenidos, compensando en cada cálculo la pérdida de iones asociada a retirar la muestra anterior, se puede observar la tendencia que sigue la liberación de iones en los polvos.

3.2.6 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO

Se prepararon dos nanocompósitos, el primero con carga de nanopartículas híbridas SiO_2/Cu , secadas al vacío y el segundo con nanopartículas híbridas NTC/Cu calcinadas. Ambos nanocompósitos fueron preparados adicionando un 10% p/p de carga. Como matriz se empleó polipropileno (Petroquim, PH0320).

El mezclado fue realizado en el equipo Brabender Plasticorder, con capacidad para 35 [cm³] de mezcla, debido a la factibilidad de llevar el mismo procedimiento a escala industrial. El equipo se operó a una temperatura de 190 [°C], trabajando a 110 [RPM], durante 10 minutos. Una vez calentado el equipo, se comenzó el mezclado, adicionando directamente cerca de la mitad del polipropileno, se agregó antioxidante y luego la carga. Inmediatamente, se colocó la tolva al equipo, y se insertó el resto del polipropileno a través de la tolva. Una vez agregados los componentes, el equipo se cierra con un peso, y se dejan transcurrir los 10 minutos.

Terminado el mezclado, el equipo se desmantela y el compósito es retirado de las paredes y las muelas mediante una espátula mientras las placas aún siguen calientes. El compósito retirado es prensado mediante una prensa hidráulica. Terminado el procedimiento, el equipo debe ser limpiado cuidadosamente.

El compósito fue luego trozado en pequeños *chips* para facilitar su prensado en caliente. Una vez reducido a pequeños trozos, se distribuye homogéneamente en una placa con un molde de 1 [mm] de espesor. Paralelamente se calentó una prensa a

190 [°C], se colocaron las placas con el compuesto y se presionó durante 3 minutos. La prensa fue luego enfriada hasta 70 [°C], y luego la placa fue retirada y limpiada.

El cálculo de la cantidad de carga empleada para cada compuesto fue realizado tomando en consideración los resultados de los análisis de Difracción de Rayos-X y Análisis ICP. La Tabla 3 indica la cantidad de carga adicionada en cada uno de los nanocompuestos, considerando un volumen total de 34 [cm³] de mezcla y un 10% p/p de carga:

Muestra	Polvo [gr]	Polipropileno [gr]
SiO ₂ /Cu	3,30	29,73
NTC/Cu	3,34	30,12

Tabla 3: Cantidad de reactivos adicionados al equipo de mezclado en fundido para la síntesis de nanocompuestos con 10% p/p de nanopartículas híbridas.

3.2.7 ANÁLISIS DE LIBERACIÓN DE IONES DE PLACAS DE NANOCOMPÓSITOS

Para estudiar la tasa de liberación de iones Cu⁺² de los nanocompuestos, se cortaron dos placas de 2x3 [cm] y 1 [mm] de espesor para cada nanocompuesto híbrido (SiO₂/Cu y NTC/Cu) y se colocaron en tubos plásticos junto con 40 [mL] de agua desionizada. De forma similar a los estudios efectuados a los polvos, se retiraron periódicamente 3 [mL] con duplicado, generando 4 muestras en total por cada nanocompuesto. Terminado el proceso, se repuso agua desionizada fresca cada solución, hasta volver a completar los 40 [mL].

A cada muestra se le agregó 1 [mL] de hidroxilamina, 1 [mL] de solución tampón y 1 [mL] de neucoproína, y se siguió la misma metodología que se utilizó para la lixiviación de polvos, descontando el paso de centrifugado. Los datos obtenidos del equipo de espectrometría UV-visible, fueron compilados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE SiO_2/Cu

Nanopartículas híbridas de cobre soportadas en nanoesferas de sílica fueron obtenidas mediante el método descrito en el Capítulo 3.2.1. El resultado de la síntesis, luego de la molienda, entregó un polvo fino de coloración verde claro, **$\text{SiO}_2/\text{Cu-1}$** (ver Figura 10a). Por su parte, las partículas calcinadas adquirieron un color gris con tonalidades verdes (**$\text{SiO}_2/\text{Cu-2}$** , ver Figura 10b). Al secar la muestra **$\text{SiO}_2/\text{Cu-1}$** en condiciones de vacío, la tonalidad del polvo cambió a un verde oliva más oscuro, generando la muestras **$\text{SiO}_2/\text{Cu-3}$** (ver Figura 10c). Finalmente, las nanopartículas generadas en solución básica, **$\text{SiO}_2/\text{Cu-4}$** , mostraron una coloración celeste (ver Figura 10d). No se incluye imagen de la muestra **$\text{SiO}_2/\text{Cu-5}$** , pues esta resultó, tras las caracterizaciones, física y estructuralmente idéntica a la muestra **$\text{SiO}_2/\text{Cu-4}$** .

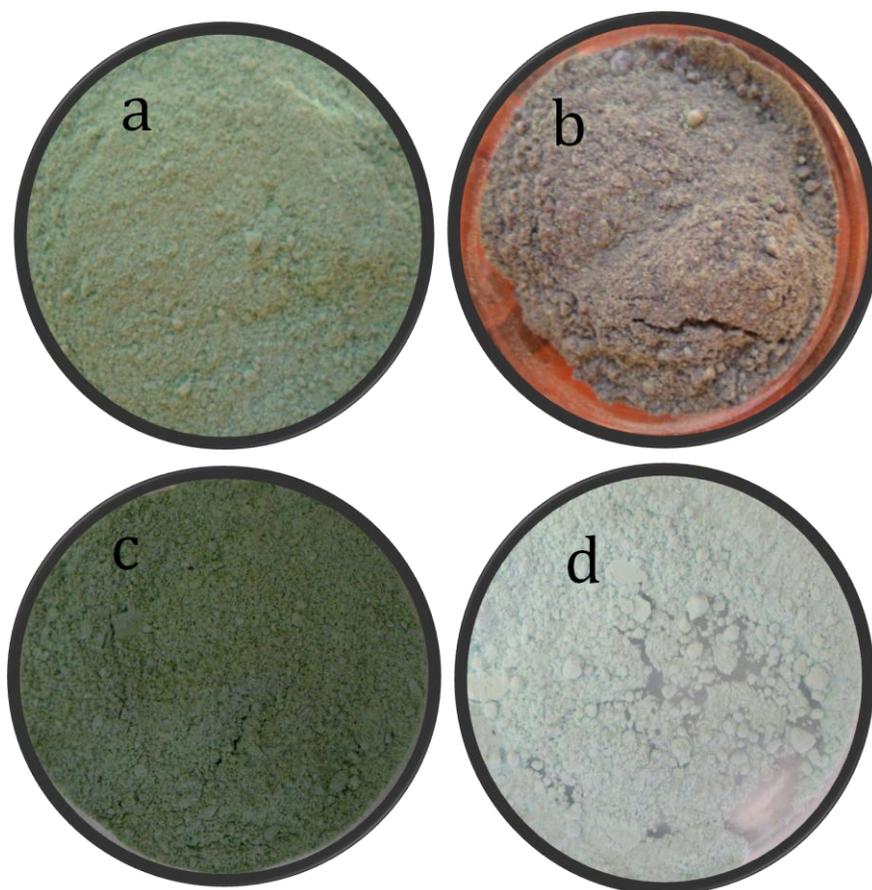


Figura 10: (a) $\text{SiO}_2/\text{Cu-1}$; (b) $\text{SiO}_2/\text{Cu-2}$; (c) $\text{SiO}_2/\text{Cu-3}$; (d) $\text{SiO}_2/\text{Cu-4}$.

Los resultados de los análisis ICP, entregaron el porcentaje másico del contenido de cobre y silicio en las muestras **SiO₂/Cu** y el de cobre en la muestra **NTC/Cu**. Los valores se resumen en la *Tabla 4*:

Muestra	% Cu	% Si
SiO₂/Cu	13,29	31,82
NTC/Cu	59	-

Tabla 4: Porcentajes másicos de cobre y silicio de los híbridos sintetizados, según Análisis ICP.

El difractograma de la muestra **SiO₂/Cu-1** (ver Gráfico 2), presenta peaks de difracción marcados en los ángulos $2\theta=16,2^\circ$, $2\theta=32,5^\circ$ y $2\theta=39,7^\circ$, correspondientes a una estructura cristalina de la *atacamita* ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), conocida como *paratacamita*. Se incluye también en el gráfico, el difractograma de las nanoesferas de sílica sin modificación.

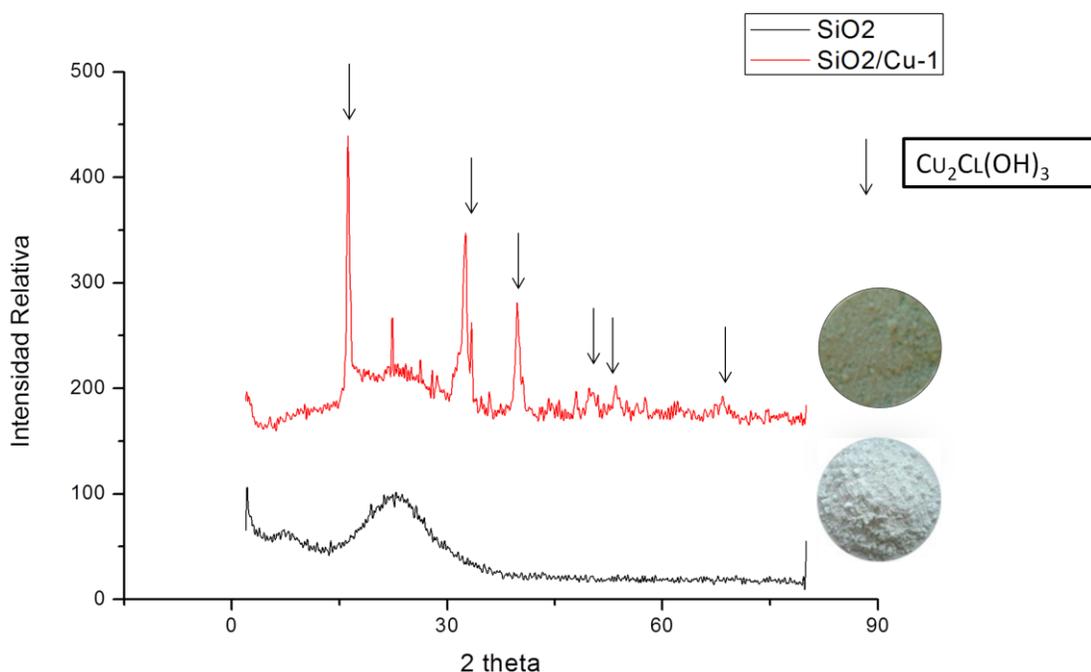


Gráfico 2: Difractograma de Rayos-X de polvos de nanoesferas de sílica sin modificar (rojo) y de nanopartículas SiO₂/Cu, secadas en condiciones ambientales (azul, SiO₂/Cu-1).

La atacamita es un mineral que recibe su nombre del desierto de Atacama, ubicado al norte de Chile, lugar donde puede encontrarse en abundancia.

Corresponde a una sal de la familia de los haluros, que puede presentarse en cuatro estructuras polimórficas: atacamita, botalaquita, clinoatacamita y paratacamita [54]. Recientemente, un par de estudios han sido realizados para sintetizar materiales en escala nanométrica a base de atacamita [54,55]. En particular, en el estudio realizado por Hsiao et al. [54], se informa sobre la síntesis de nanoflores de botalaquita, generados utilizando nanoesferas huecas de Au_3Cu como zonas de crecimiento.

Las nanoflores sintetizadas por Hsiao et al., fueron probadas como agentes biocidas junto con las nanoesferas huecas de Au_3Cu . Las muestras fueron introducidas a colonias de las bacterias *Staphylococcus Aureus*, donde para una concentración de 127,2 [$\mu\text{g}/\text{mL}$] de nanoflores, se consigue una inhibición del 50% de las colonias de la bacterias. La estructura polimórfica de la atacamita obtenida en los híbridos, paratacamita, presenta una estructura cristalina romboédrica [56], y presenta enlaces Cl-Cu-Cl y OH-Cu-OH. Se constituye de moléculas $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ y de $\text{Cu}(\text{OH})_6$ en proporción 3:1 [57].

La presencia de paratacamita en la muestra confirma la presencia de cobre en los híbridos, el cual corresponde a un compuesto con estudiadas propiedades biocidas [54]. La morfología, el tamaño y la interacción de la paratacamita con el soporte de SiO_2 se puede apreciar en imagen TEM (*Figura 11*). En la imagen, se observa la presencia de las nanoesferas de sílica, con una forma regular y diámetros abarcando los 100 a 180 [nm]. Así mismo, se observan nanopartículas con forma de esferas irregulares, de diámetros abarcando desde 10 a 20 [nm], depuestas en la superficie de los soportes, las cuales corresponderían a la estructura cristalina de la paratacamita.

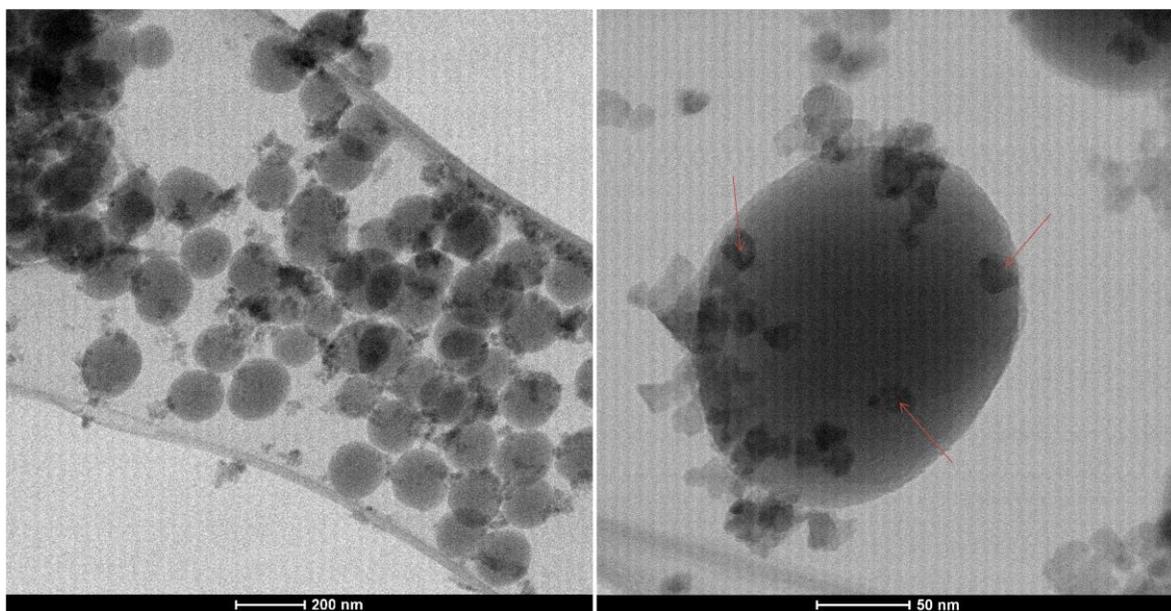
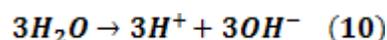
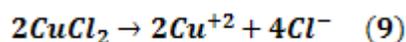


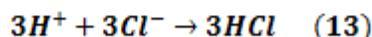
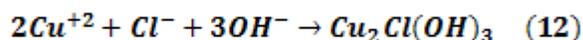
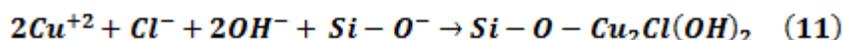
Figura 11: A la izq., fotografía de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de nanoesferas de SiO_2 con las nanopartículas de paratacamita distribuidas en su superficie. A la der., una única nanoesfera de sílica, con flechas rojas indicando las nanoesferas de paratacamita.

Se propone que las nanopartículas de paratacamita se anclan en la superficie de las nanoesferas siguiendo el mecanismo propuesto por Kim et al. [9] (ver Figura 4), tras la deprotonación de grupos hidroxilos terminales de las sílicas mediante la acción catalítica del amoníaco y el consiguiente ataque de un ión Cu^{+2} , generando un anclaje de tipo enlace químico entre los soportes y las nanopartículas de cobre.

Sin embargo, es en el crecimiento de estas partículas que, a diferencia de lo propuesto en dicho estudio, se forma la paratacamita, mediante el siguiente mecanismo, similar al propuesto por Hsiao [54] para la formación de sus nanoflores. El cloruro de cobre y el agua se disocian en solución:



Al mismo tiempo, y por la acción del amoníaco, los grupos terminales hidroxilos de las sílica se deprotonan de acuerdo al mecanismo propuesto por Kim et al. [9] (ver Figura 5). El ligando hidroxilo deprotonado, actúa como punto de anclaje para un ión cobre que se recombina con el resto de los iones disponible, formando la atacamita.



Las nanopartículas de paratacamita quedan ancladas a las sílicas, mientras que el ácido clorhídrico se mantiene en solución, evaporándose al secar la mezcla.

Al secar estas partículas en condiciones de vacío (muestras **SiO₂/Cu-3**), se observó un cambio de coloración a una tonalidad verde oliva. Este cambio en coloración llevó a creer, erróneamente, un cambio en la composición interna de los híbridos, lo cual fue descartado al realizar un análisis de difracción de rayos-x a las muestras secadas al vacío, el cual, al igual que el de la muestra **SiO₂/Cu-1**, da cuenta de la presencia de paratacamita (ver Gráfico 3). Más aún tras una sostenida exposición de las nanopartículas secadas en vacío a la atmosfera, estas recuperaron su coloración verde claro original (transcurrido un día), lo que permite concluir que el cambio en la coloración se debe a la pérdida de humedad de las partículas al ser secadas en condiciones más extremas, la cual es recuperada al exponerlas a la humedad ambiental.

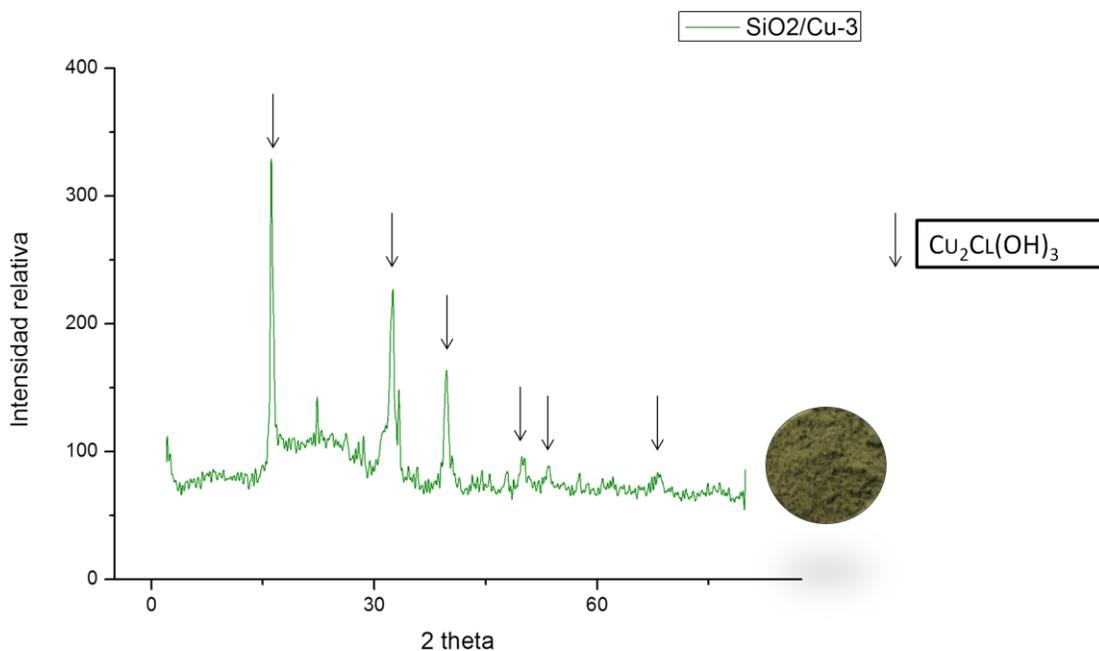


Gráfico 3: Difractograma de Rayos-X de nanopartículas SiO_2/Cu secadas en vacío ($\text{SiO}_2/\text{Cu-3}$).

Para aclarar el mecanismo de deposición de las nanopartículas de cobre en la sílica, se repitió el experimento, cambiando ciertos parámetros. En primer lugar, se ajustó el pH de la reacción, de modo de obtener un medio básico. Para esto se aumentó la cantidad de NH_4OH adicionado, de los 0,5 [mL] originales a 13 [mL], obteniéndose una solución con un pH de 10,6. La solución adquirió un color celeste intenso, a diferencia del color verde la reacción original. Al secar las partículas, se obtuvo un polvo de color celeste blanquecino ($\text{SiO}_2/\text{Cu-4}$, Figura 9d). El difractograma de la muestra no presenta peaks demarcados (Gráfico 4), no existiendo, por tanto, deposición de estructuras de cobre en la nanoesferas de sílica, y que la leve coloración celeste la debe otorgar solvente no evaporado o alguna fase amorfa poco manifiesta. Es probable que el fuerte medio básico haya promovido un fuerte desbalance iónico, impidiendo la disociación del cloruro de cobre (Ecuación 9) lo que imposibilitaría la formación de la Atacamita y el Ácido Clorhídrico (Ecuaciones 11 y 12).

Finalmente, se modificó la reacción original, utilizando un reactivo distinto como fuente de cobre. En vez de cloruro de cobre (CuCl_2) se empleó acetato de cobre, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Al igual que en el caso anterior, la solución adquirió una coloración celeste intenso. Al secar los polvos, el resultado fue el mismo polvo celeste blanquecino presentado en las muestras $\text{SiO}_2/\text{Cu-4}$. La ausencia de cloro en la solución impidió la formación de Atacamita y Ácido Clorhídrico (Ecuaciones 11 y 12), por lo que no se forman estructuras nanométricas de cobre.

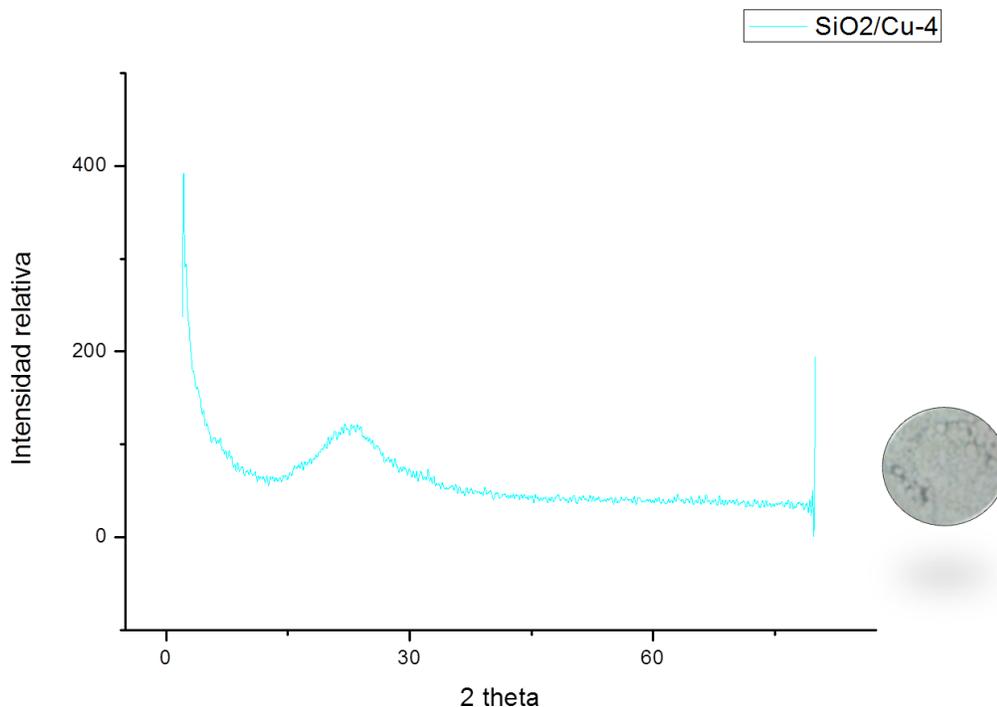


Gráfico 4: Difractograma de Rayos-X de polvos SiO₂/Cu preparadas en solución con pH básico, secadas en condiciones ambientales (SiO₂/Cu-4).

Parte de las nanopartículas **SiO₂/Cu-1** fueron calcinadas (obteniéndose así las muestras **SiO₂/Cu-2**) con el objetivo de eliminar posibles trazas de reactivos o solventes que pudiesen haber quedado atrapados. El proceso de calcinación se efectuó también con el fin de analizar posibles cambios en la composición de las nanopartículas, de modo de poder generar distintas morfologías o compuestos a base de cobre.

Las nanopartículas **SiO₂/Cu-2**, muestran un cambio significativo en el difractograma con respecto a las **SiO₂/Cu-1**, debido a la presencia de peaks de difracción en los ángulos $2\theta=35,6^\circ$, $2\theta=38,8^\circ$, $2\theta=48,9^\circ$ y $2\theta=48,9^\circ$ consistentes con la estructura cristalina de la tenorita, forma polimórfica del monóxido de cobre (CuO), además de los correspondientes a la paratacamita (ver *Gráfico 5*). La coloración de los polvos es gris, con leves tonalidades verdes, probablemente debidas a la presencia de paratacamita (el monóxido de cobre tiene un color café oscuro/gris).

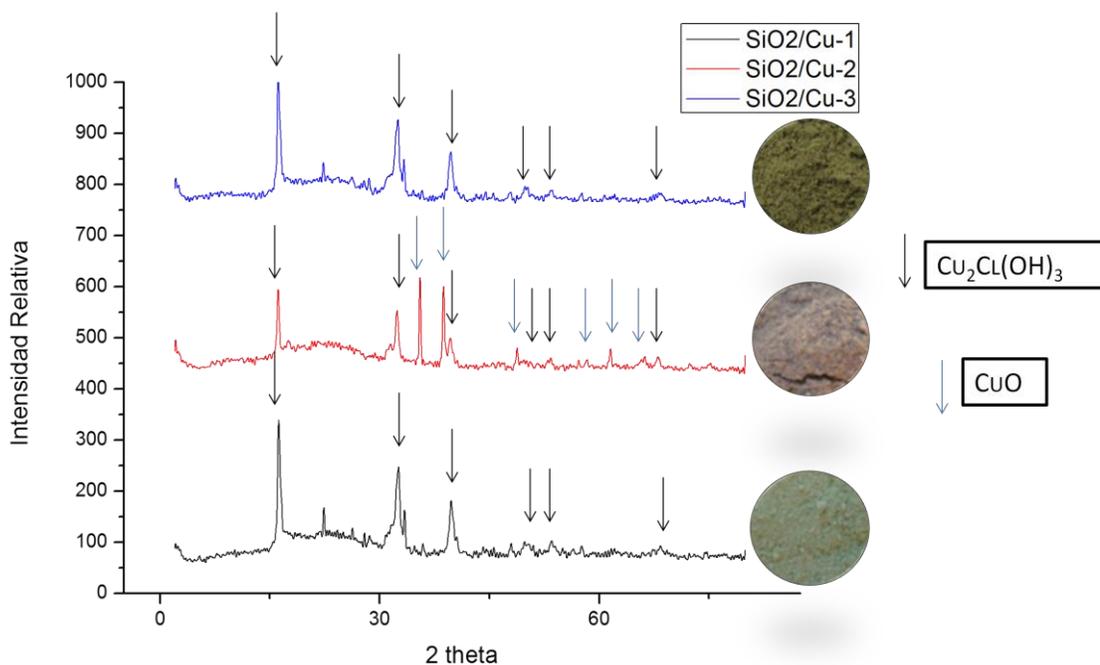
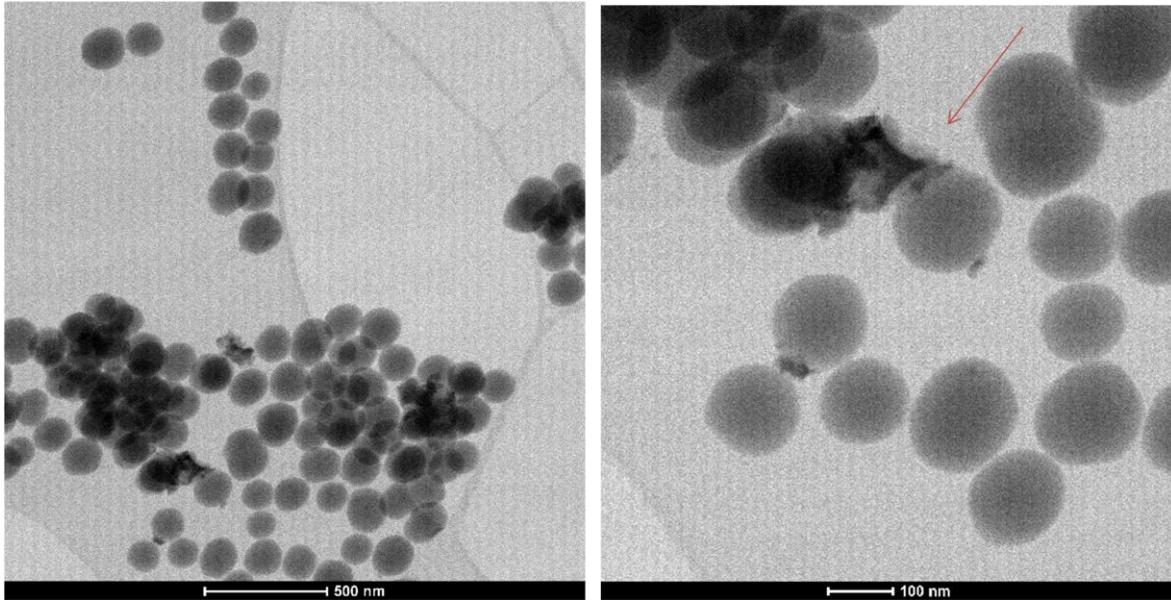


Gráfico 5: Difractograma de Rayos-X de polvos SiO₂/Cu calcinados (SiO₂/Cu-2), en rojo. Se incluyen también los difractogramas de las muestras SiO₂/Cu-1 y SiO₂/Cu-3.

La presencia de monóxido de cobre (tenorita) en los híbridos transforma a este material en uno de interés para utilizarlo como carga de los nanocompuestos, al existir reportes de las propiedades biocidas del CuO [58,59]. Sin embargo, la imagen TEM de la muestra **SiO₂/Cu-2**, da cuenta de la formación de aglomerados de gran tamaño en la superficie de las nanoesferas de sílica, compuestas por monóxido de cobre (ver *Figura 12*). Es probable que las nanopartículas de Paratacamita originales, hayan atravesado un proceso de sinterización, tras lo cual resultaron *clusters*, debido a la agregación de unas partículas con otras. Keller, et al. [60] reportaron en 2009 fenómenos de desactivación de catalizadores de Cloruro de cobre y Atacamita empleados para sintetizar di-metil Carbonato (DMC), debido a procesos de sinterización potenciados por las altas temperaturas de las reacciones en los cuales eran utilizados (similares a las condiciones de calcinación, por las cuales se obtuvieron estas muestras). A su vez, Zhang, et al. [61] reportaron un caso similar en la producción catalítica de di-etil Carbonato (DEC), utilizando catalizadores de la misma naturaleza.



*Figura 12: A la izq., fotografía de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de varias nanoesferas de sílica con aglomerados (**SiO₂/Cu-2**). A la der., fotografía de una única nanoesfera de sílica, con una flecha roja indicando un agregado de CuO.*

De acuerdo a los resultados obtenidos, los híbridos **SiO₂/Cu-1** y **SiO₂/Cu-3** son los que presentan el mayor potencial como relleno de compósitos poliméricos biocidas, debido a que se trata de nanopartículas híbridas con presencia de cobre en un compuesto probado como agente antimicrobiano, y por sobre todo, que no presenta agregación de las partículas de cobre (cosa que si ocurre en la muestra **SiO₂/Cu-2**). Estas partículas fueron las que finalmente se utilizaron en las siguientes etapas del trabajo.

4.2 NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE NTC/CU

Nanopartículas híbridas de cobre y nanotubos de carbono de pared múltiple fueron obtenidas mediante la aplicación de la metodología detallada en el Capítulo 3.2.3. El polvo generado tras la síntesis presentó una coloración negra derivada de los nanotubos de carbono, con trazas de color azul intenso, denotando la presencia de cobre de algún modo. Esta muestra será llamada **NTC/Cu-1** (*Figura 13a*). Una parte de la muestra fue calcinada, obteniéndose un polvo de color negro sin ninguna otra coloración perceptible. Las partículas calcinadas corresponden a la muestra **NTC/Cu-2** (*Figura 13b*).

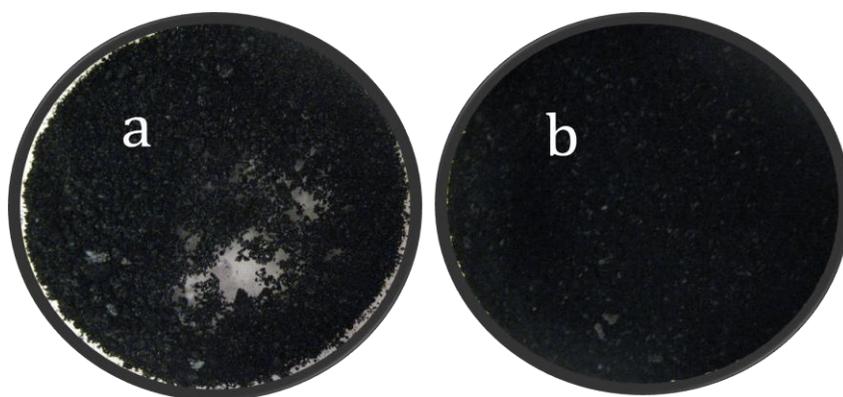


Figura 13: (a) NTC/Cu-1; (b) NTC/Cu-2.

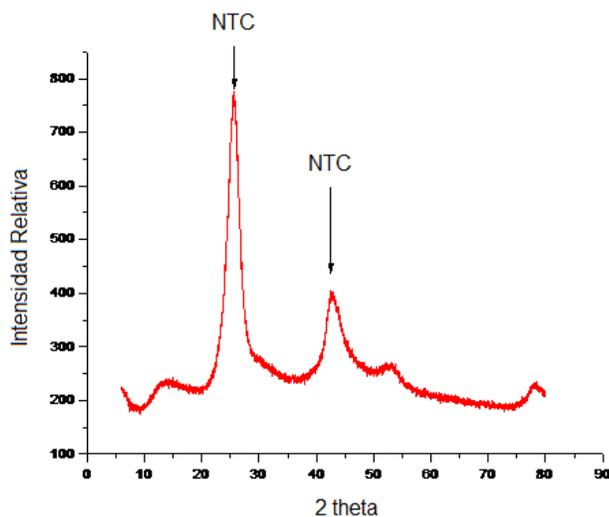


Gráfico 6: Difractograma de Rayos-X de nanotubos de carbono de pared múltiple utilizados como soporte para la deposición de nanopartículas de cobre.

La cantidad de cobre en los híbridos soportados en nanotubos de carbono, se puede apreciar en la *Tabla 4*. Los nanotubos empleados como soporte, arrojan el difractograma apreciable en el *Gráfico 6*.

El difractograma de la muestra **CNT/Cu-1**, que corresponde a los polvos obtenidos luego de la deposición y secados en condiciones ambientales, se puede observar en el *Gráfico 7*. En el difractograma se pueden apreciar peakes asociados a monóxido de cobre en su forma polimórfica conocida como tenorita. El resto de los peaks fueron imposibles de atribuir a estructuras cristalinas a base de carbono, cobre, oxígeno e hidrogeno.

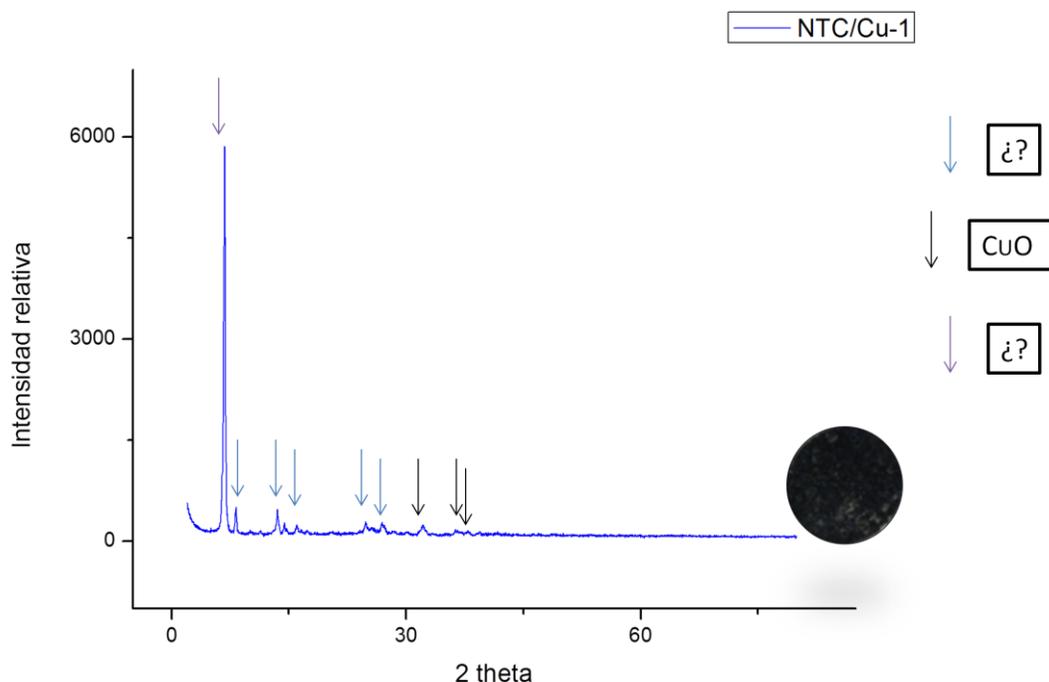


Gráfico 7: Difractograma de Rayos-X de nanotubos de polvos NTC/Cu secados en condiciones ambientales (NTC/Cu-1)

El peak manifestado cerca de $2\theta=7^\circ$ en el *Gráfico 8* fue imposible de identificar y atribuir a algún compuesto. La naturaleza de un peak de dicha magnitud en ángulos tan bajos se atribuye a la presencia de planos cristalinos con distancias interplanares altas, probablemente formados por estructuras secundarias más compleja que una estructura cristalina atómica. Existe, entonces, la posibilidad que el peak en $2\theta=7^\circ$ esté asociado a una estructura de escala más grande que la atómica y que corresponda al acetato de cobre en una morfología inidentificable. Si bien se busco en la literatura estructuras que podrían explicar el difractograma del *Gráfico 8*, fue imposible encontrarla. Por último, al colocar el polvo en solución acuosa, el solvente se torna rápidamente de color azul, lo que promueve la idea de la presencia de acetato de cobre, pero que a su vez sugiere que el acetato no se

encuentra sujeto a los nanotubos de carbono, sino que se encuentra libre, lo que explicaría su rápida desociación.

El análisis de difracción de rayos-x de la muestra **NTC/Cu-2** (híbridos calcinados) arrojó peaks característicos en los ángulos $2\theta=35,6^\circ$, $2\theta=38,8^\circ$ y $2\theta=48,9^\circ$, entre otros, los cuales corresponden a los de la estructura cristalina de la tenorita, forma polimórfica del monóxido de cobre (ver *Gráfico 8*).

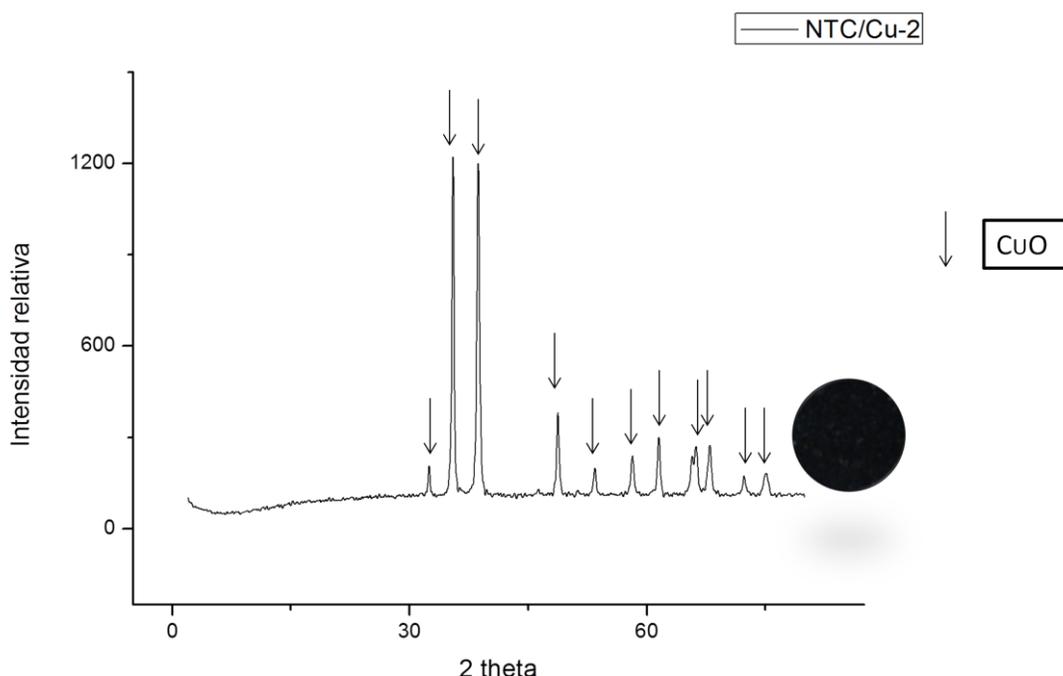


Gráfico 8: Difractograma de Rayos-X de nanopartículas híbridas NTC/Cu calcinadas (NTC/Cu-2).

La presencia de tenorita indica que el proceso de calcinación provocó una oxidación del compuesto de cobre presente en la muestra **NTC/Cu-1**, generando el monóxido. Los resultados siguen el mecanismo propuesto por Chen ^[12], (descrito en las *Ecuaciones 5, 6 y 7*) pero sigue existiendo una disyuntiva relacionada con la deposición de la tenorita en los nanotubos de carbono, la morfología de las partículas del óxido, y el tamaño y dispersión de los mismos. Por otra parte, el peak en $2\theta=7^\circ$, ya no se aprecia en el difractograma de la muestra calcinada, dando a entender que la estructura secundaria presente en las muestras originales no se conserva luego de la calcinación.

Imágenes TEM fueron obtenidas para estudiar la naturaleza de las partículas de tenorita. Como se puede apreciar en la *Figura 14* existe presencia de nanotubos de carbono, pero no se discernen nanopartículas soportadas en su superficie. Se aprecia la presencia de cintas alargadas, de pocos nanómetros de espesor, de

monóxido de cobre, las cuales se rompen fácilmente al sonicar la muestra o al ser sometida continuamente al bombardeo de electrones de la microscopía electrónica. Estas barras no se encuentran depositadas en los nanotubos de carbono, sino que se presentan como entes independientes. El análisis EDX efectuado a las muestras, se observa en el *Gráfico 9*.

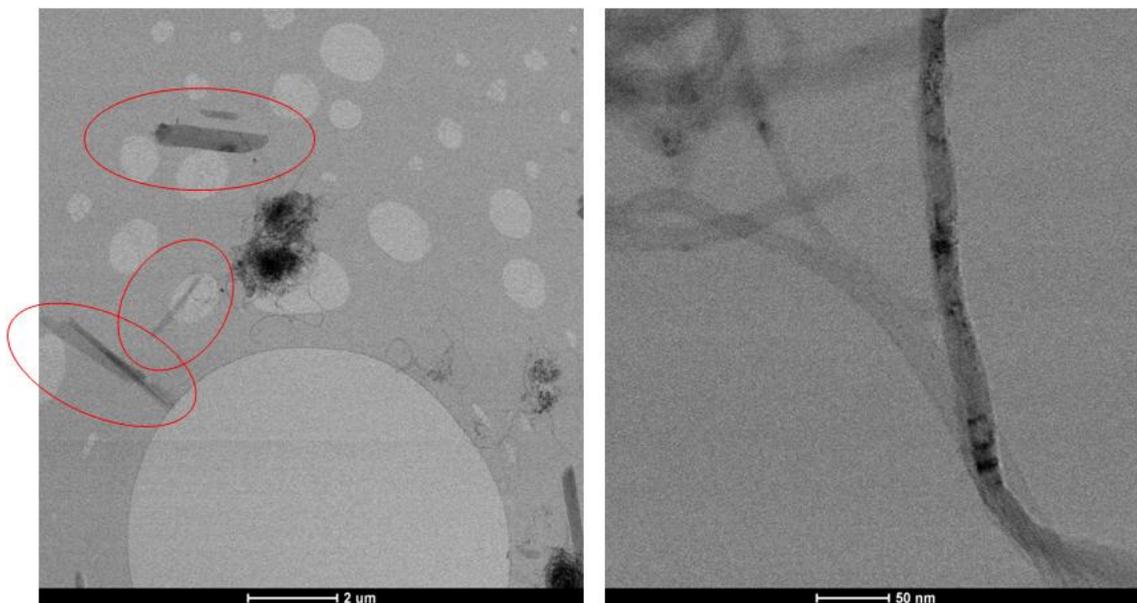


Figura 14: Imagen de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de híbridos de NTC y monóxido de cobre. A la izquierda (Figura 14a), imagen panorámica de los híbridos, donde se aprecian las nanocintas o nanobarras de monóxido de cobre. A la derecha un único nanotubo de carbono, con presencia de monóxido de cobre.

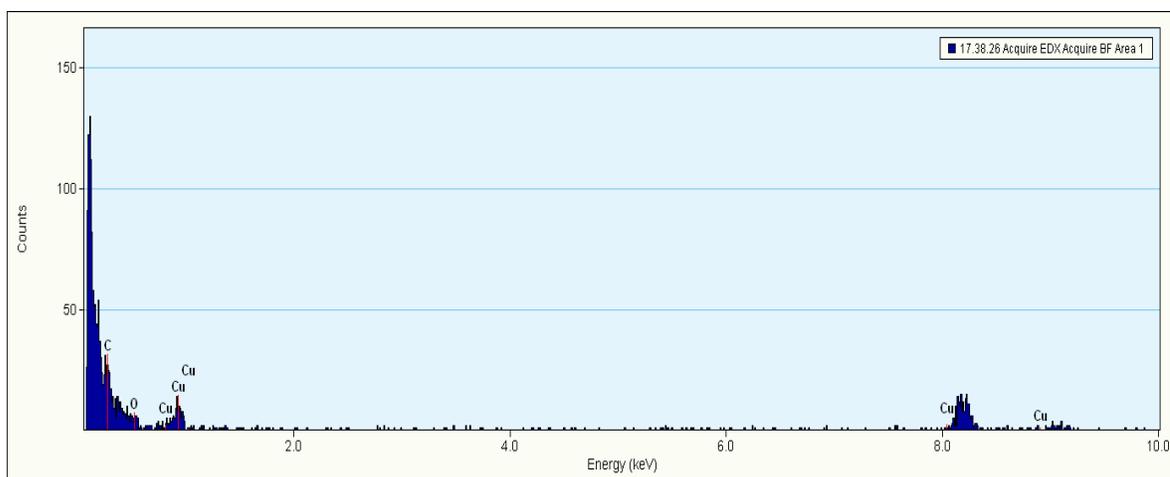


Gráfico 9: Análisis EDX a las nanocintas representadas en la Figura 14a

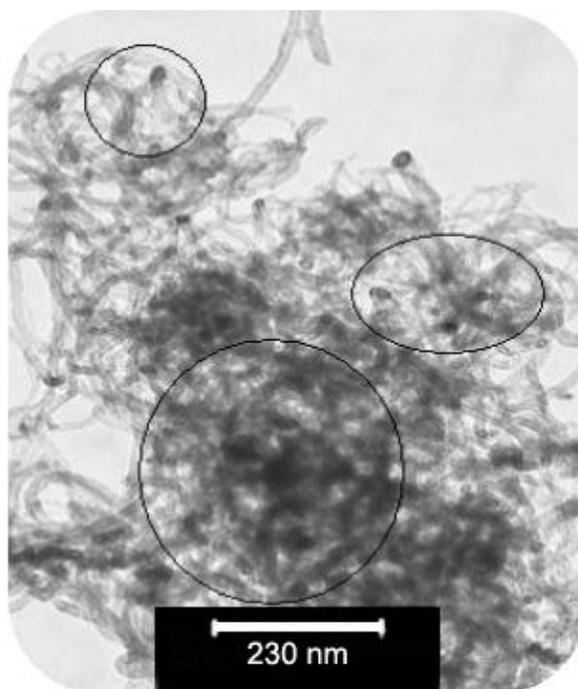


Figura 15: Imagen de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de híbridos de nanotubos de carbono y monóxido de cobre (tenorita), sintetizados por Quintriqueo [62].

Se incluyen también fotografías TEM de muestras preparadas por Angélica Quintriqueo, estudiante que realizó su trabajo en el Laboratorio de Polímero de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, quien sintetizó los híbridos siguiendo la misma metodología adoptada en este trabajo. Se puede observar que las nanopartículas sintetizadas por Quintriqueo presentan una morfología y una interacción soporte-depositado similares a las presentes en las nanopartículas sintetizadas durante el trabajo de título (ver *Figura 15*).

La existencia de nanobarras o nanocintas de tenorita ha sido reportada en la literatura previamente [63,64], pero generalmente son obtenidos mediante deposición en sustratos con morfologías de placas. En adición a lo anterior poco ha sido estudiado en relación a las propiedades y características de estas partículas, y las nanocintas reportadas presentan estructuras rugosas (ver *Figuras 16 y 17*), mientras que las sintetizadas, se ven lisas (*Figura 14*).

Considerando el hecho de que las barras se desintegran fácilmente mediante la acción de la sonicación, la generación de nanocompuestos utilizando estos híbridos sigue considerándose viable, debido a que el proceso de mezclado en fundido rompería la barra al someter a los híbridos a las fuerzas de corte del equipo de mezclado, por lo que se obtendrían nanopartículas de tenorita dispersadas entre los nanotubos, aunque estas no estén depositados en los NTC.

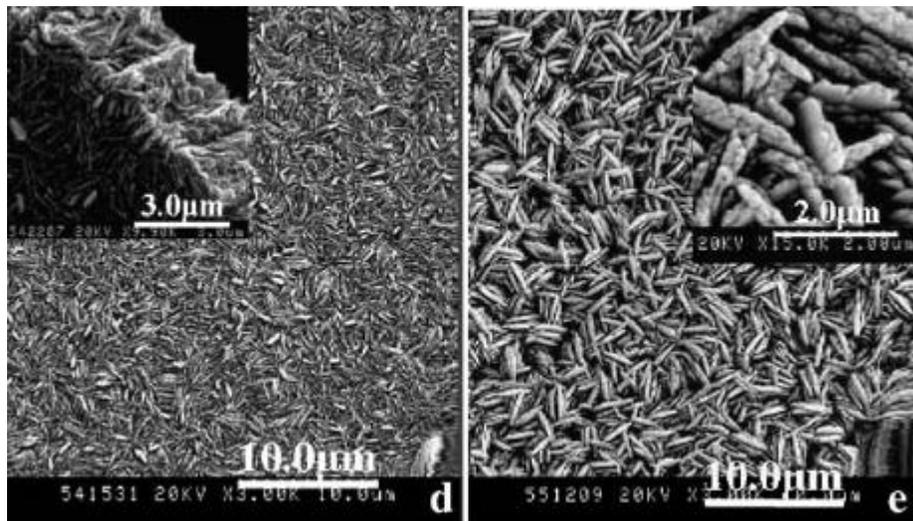


Figura 16: Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) de nanofilms de monóxido de cobre reportados por Xu et al. [63].

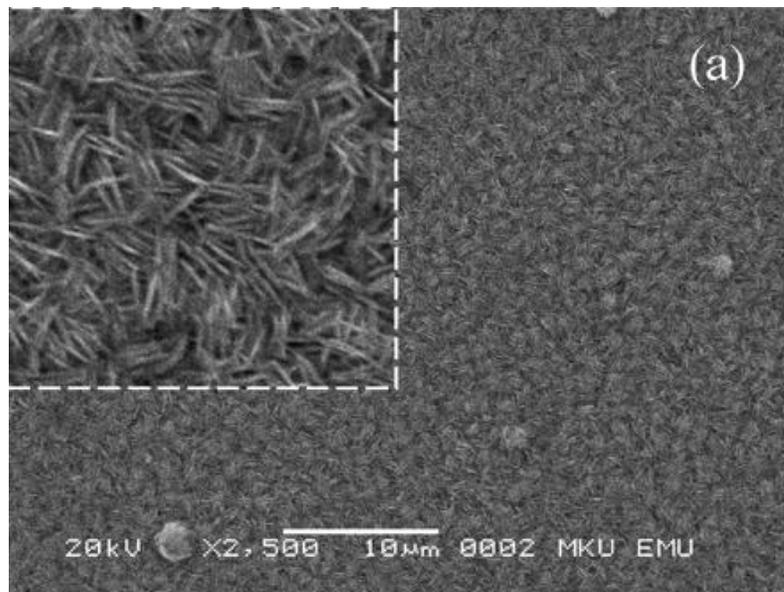


Figura 17: Imagen de Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) de nanofilms de monóxido de cobre reportados por Bayansal et al. [64]

4.3 LIXIVIACIÓN DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS

Una cantidad de 0,5 [gr] de las muestras **SiO₂/Cu-3** y **NTC/Cu-2** fueron mezcladas con 40 [mL] de agua desionizada de modo de poder estudiar el fenómeno de liberación de iones de los híbridos en un ambiente controlado. El procedimiento debió repetirse tres veces debido a errores en la preparación de las muestras en la primera oportunidad y a contaminación cruzada en la segunda (al retirar muestras, se arrastraron partículas de los híbridos, las cuales contaminaron la medición).

El *Gráfico 10*, resume la cantidad acumulada de iones liberados para los dos híbridos en un periodo de 20 días. Se incluye también la curva de lixiviación de nanopartículas de cobre metálico de 5 [nm] adquiridas comercialmente, a modo de comparación.

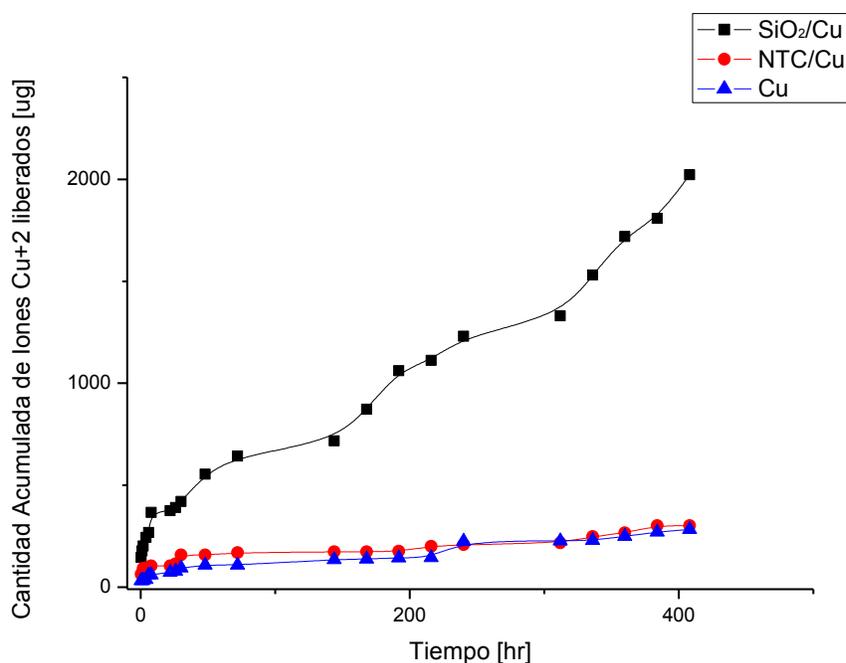


Gráfico 10: Iones liberados acumulados por los dos polvos híbridos estudiados en distintos instantes de tiempo, comparados con nanopartículas de cobre puras.

La curva asociada a los híbridos SiO₂/Cu muestra el mejor desempeño, lixivando a los 17 días (408 horas), más de 7 veces lo que lixivian las nanopartículas de cobre metálico. Las diferencias son aún más notorias si se considera el hecho de que los híbridos solo poseen un 13,29% de cobre (ver *Tabla 4*). Los híbridos con nanotubos también muestran mejor desempeño que las nanopartículas de cobre puro, considerando que presentan un 59% de cobre.

Para ilustrar lo anterior, se define el parámetro *Cantidad Relativa acumulada de iones Cu+2 liberados*, correspondiente a la Cantidad acumulada de iones, dividida por el porcentaje másico de cobre en la muestra (datos obtenidos de la *Tabla 4*). El *Gráfico 11* normaliza las curvas de acuerdo al contenido de cobre de las muestras, para apreciar de mejor manera este fenómeno. Se incluye también un gráfico en escala logarítmica (*Gráfico 12*), que permite apreciar de mejor manera el comportamiento de la liberación de iones en las primeras horas del procedimiento.

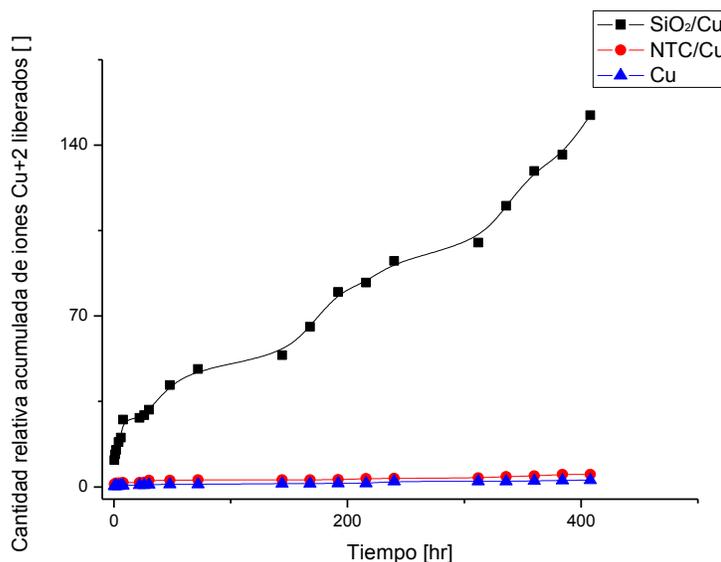
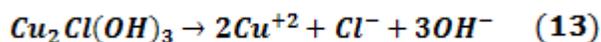


Gráfico 11: Comparación de iones liberados acumulados entre híbridos SiO₂/Cu preparados, híbridos NTC/Cu y nanopartículas de cobre metálico; todas las curvas normalizadas de acuerdo a la cantidad de cobre.

El análisis de los *Gráficos 10, 11 y 12* da cuenta de una liberación acumulada, notoria y sostenida durante la duración de los 17 días del experimento por parte sobre todo de los híbridos de sílica con cobre, aún teniendo una proporción mucho menor de cobre que las nanopartículas de cobre metálico y que los híbridos de nanotubos de carbono con cobre. El comportamiento de los híbridos SiO₂/Cu puede deberse a la presencia de cobre en forma de atacamita, una sal, la cual puede disociarse rápidamente formando iones cobre, mediante un proceso inverso al que llevo a la formación de las nanopartículas, descrito en la *Ecuación 13*.



El cobre metálico y el óxido de cobre por su parte, no se disocian inmediatamente en forma de iones por la acción del agua, sino que sufren un proceso corrosivo de liberación de iones con una cinética mucho más lenta. Si bien los potenciales de las partículas híbridas SiO₂/Cu son altísimos, debe tenerse en consideración también que estos materiales pueden agotarse rápidamente.

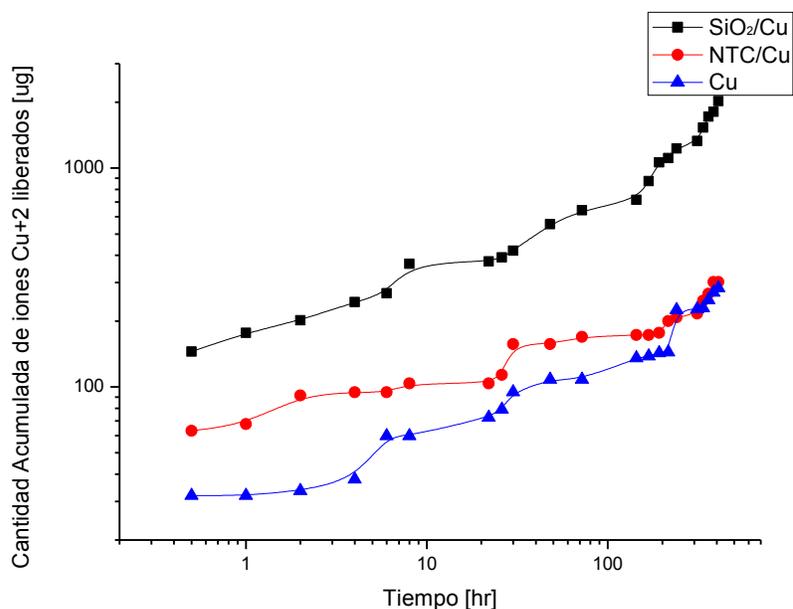


Gráfico 12: Iones liberados acumulados por los dos polvos híbridos estudiados en distintos instantes de tiempo, comparados con nanopartículas de cobre puras. Gráfico realizado en escala logarítmica.

Transcurridas 408 horas, los híbridos han liberado 2,022 [mg]. Dado que se utilizaron 500 [mg] del híbrido, y que del análisis ICP (*Tabla 4*) se sabe que un 13,29% en peso de los híbridos corresponde a cobre, se podría cuantificar la cantidad de cobre de la muestra en 66,45 [mg], lo que significa que se ha consumido un 3,04% del cobre disponible en 408 horas. Por su parte, de los híbridos NTC/Cu se liberaron 0,313 [mg], transcurridos 17 días. Dado que el cobre disponible de estos híbridos es de 295 [mg], se agotó un 0,11% del cobre disponible. Finalmente, en las nanopartículas de cobre metálico, se consumió un 0,06% del cobre disponible.

Lo anterior confirma el potencial de los híbridos soportados en nanoesferas de sílicas, debido a que la durabilidad de los materiales puede considerarse suficiente para distintas aplicaciones. Aún liberando iones a la tasa medida durante los 17 días de medición (y es de esperar que la tasa disminuya al ir agotándose el material), el cobre no se agotaría por más de un año y medio. Considerando que la tasa de liberación se vería drásticamente reducida al insertar las partículas a una matriz de polipropileno (debido a la condición apolar del plástico), el compuesto resultante presentaría un buen compromiso entre durabilidad y desempeño.

4.4 PREPARACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS

Cuatro nanocompósitos fueron preparados en el equipo Brabender Plasticorder. En primer lugar se preparó un blanco con polipropileno y las nanopartículas de sílica sin modificar, para poder familiarizarse con el equipo y el procedimiento. Luego se prepararon sucesivamente, nanocompósitos usando como carga las muestras **SiO₂/Cu-1**, **SiO₂/Cu-3** y **NTC/Cu-2**. Se adjuntan fotografías de las tres placas, una vez prensadas en caliente (ver *Figura 18*).

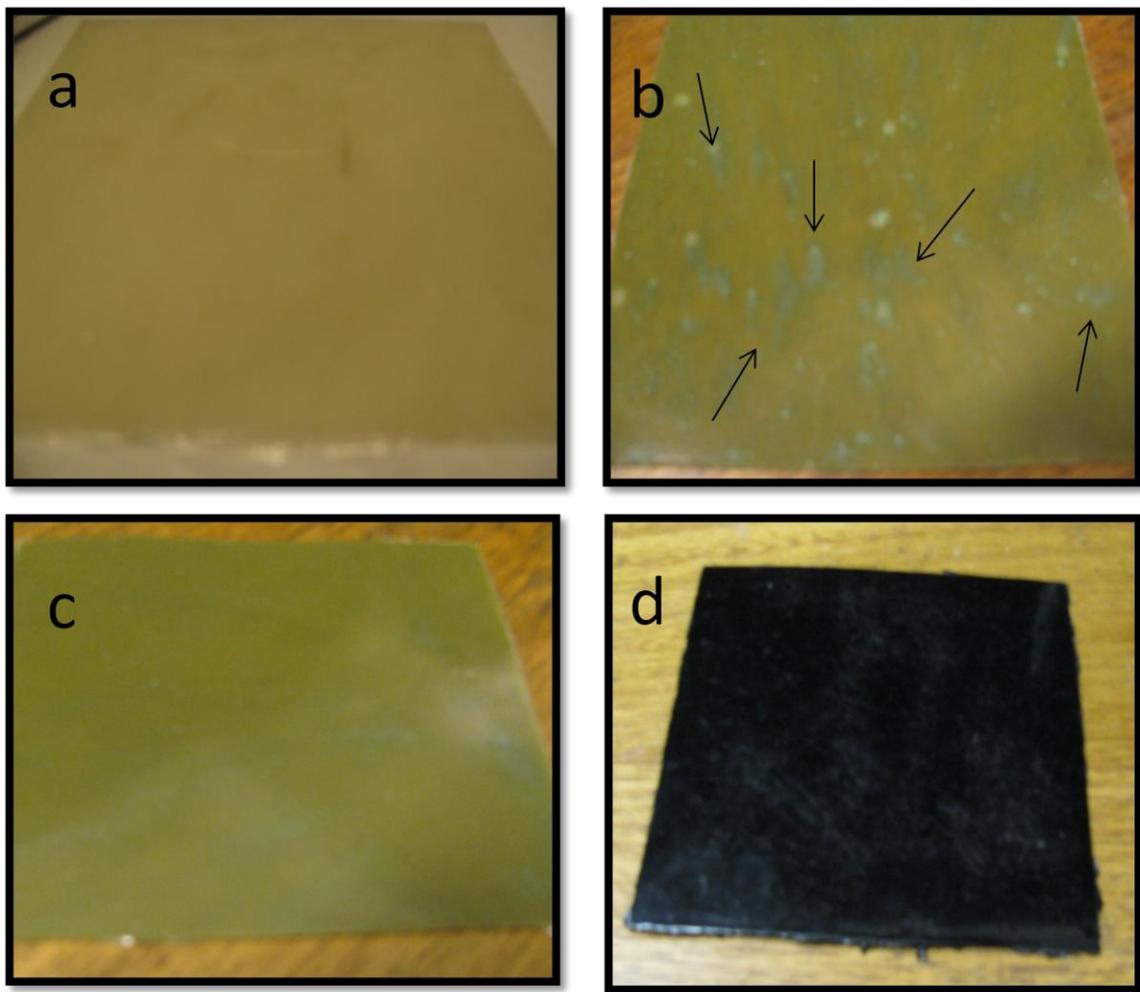


Figura 18: Fotografías de las cuatro placas de nanocompósitos preparadas: (a) Polipropileno + SiO₂; (b) Polipropileno + SiO₂/Cu-1 (flechas negras indican aglomerados); (c) Polipropileno + SiO₂/Cu-3; (d) Polipropileno + NTC/Cu-2

El nanocompósito preparado con la muestra **SiO₂/Cu-1** presenta altos niveles de agregación de nanopartículas los cuales pueden ser observados a simple vista (*Figura 18b*). Inicialmente, este fenómeno fue atribuido a la tendencia hidrófila de las sílicas. La presencia de humedad entre las nanopartículas colabora a la formación de *clusters* debido a la formación de grumos. Sin embargo, como se observa en la *Figura 18a* el blanco preparado con sílicas puras no presenta niveles de agregación tan notorios. La razón de la aglomeración puede deberse, entonces, a que la paratacamita depuesta en la muestra **SiO₂/Cu-1** presente una mayor tendencia a aglomerarse en presencia de humedad.

La solución evidente consistía en secar los híbridos, utilizando así la muestra **SiO₂/Cu-3**. Como se observa en la *Figura 18c*, las muestras preparadas con los híbridos secados en vacío no presentan agregados del tamaño de los de la *Figura 18b*, y si bien se pueden diferenciar a simple vista, la placa se comporta más como un continuo. Es de esperar que un mejor secado y molienda de las partículas colabore a reducir el tamaño y la cantidad de aglomerados. La utilización de métodos alternativos, como la adición al equipo *Brabender* de las nanopartículas dispersadas en alguna solución, podrían evitar la formación de los *clusters*.

Por su parte, la placa preparada con **NTC/Cu-2** presenta una coloración negra (*Figura 18d*), y es imposible visualizar agregados, pero tampoco se puede determinar a simple vista si esto se debe a la ausencia de ellos, o simplemente a que la coloración no permite observarlos.

Para finalizar el trabajo, a los compósitos de las *Figuras 18c* y *18d* les fueron estudiados sus respectivas tasas de liberación de iones. Cabe destacar que el análisis efectuado a los compósitos fue solo con el fin de verificar una liberación sostenida de iones en el tiempo, y no con el fin de cuantificar o de evaluar el desempeño biocida.

4.5 LIXIVIACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS

Los nanocompuestos fueron lixiviados durante 10 días y se retiraron muestras cada 2, 4, 6, 8, 24, 48, 72, 144, 192 y 240 horas. Se prepararon dos placas de 2x3 [cm] por compuesto y se tomaron muestras con duplicado, lo que generó un total de 4 resultados en cada caso. La cinética de liberación de cada nanocompuesto se explicita en el *Gráfico 13*:

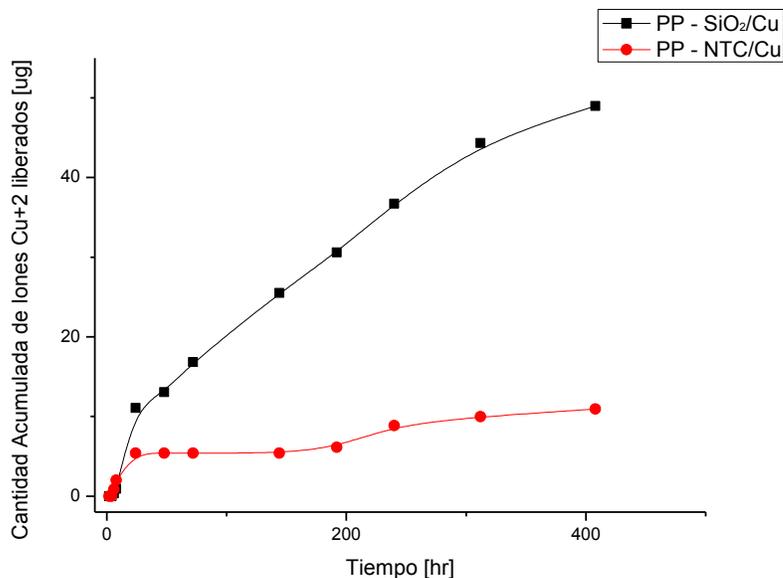


Gráfico 13: Iones liberados acumulados por los dos nanocompuestos estudiados en distintos instantes de tiempo.

Tal como en el caso de las nanopartículas, el compuesto con carga del híbrido SiO₂/Cu muestra un mucho mejor desempeño que el cargado con el híbrido NTC/Cu, aún cuando este último tiene un mayor contenido de cobre (para ver la comparación normalizada, dirigirse al *Gráfico 14*). En este caso, la diferencia se puede explicar no solo por la facilidad que tiene la paratacamita del híbrido SiO₂/Cu para disociarse, sino también porque, como ya se había previsto, la sílica promueve la difusión del agua a través de los espacios libres del polímero. Se incluye además un gráfico en escala logarítmica (*Gráfico 15*), para apreciar la liberación de iones en las primeras horas.

Por su parte, los compósitos con carga de NTC/Cu liberan iones, pero en una cantidad mucho más baja. Los nanotubos de carbono, a diferencia de las sílicas no son hidrofílicas, por lo que no se promueve la difusión del agua a través del polímero. El hecho de que en las primeras horas se identifique liberación de iones, y más adelante disminuya la tasa de crecimiento, puede deberse a partículas de

monóxido de cobre en la superficie la placa y que hayan sido liberados inmediatamente. Una vez lixiviadas dichas partículas, se predice que es necesario una alta cantidad de tiempo para que el agua pueda difundir a través del polímero para alcanzar las partículas ubicadas en el *bulk* del polímero y las corroa.

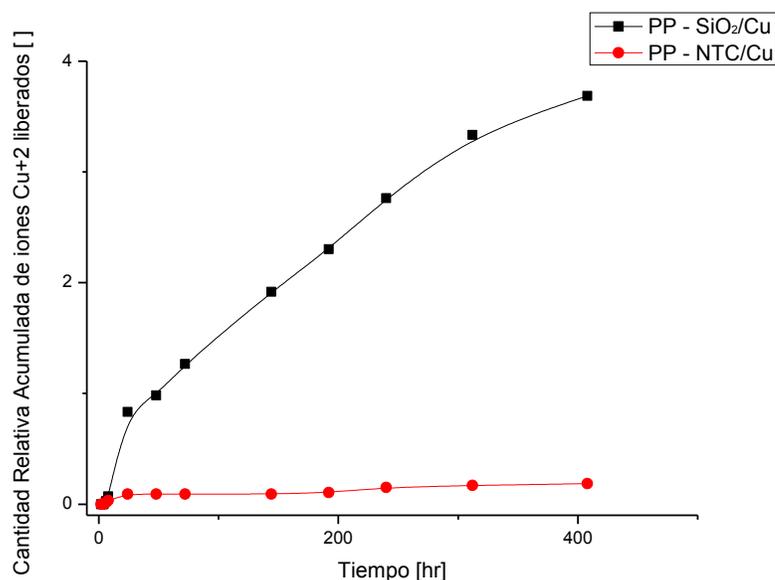


Gráfico 14: Iones liberados acumulados por los dos nanocompuestos estudiados en distintos instantes de tiempo. Ambas curvas se encuentran normalizadas de acuerdo a su proporción relativa de cobre.

Los Gráficos 13, 14 y 15 confirman la liberación de iones Cu^{+2} de los nanocompuestos, pero para poder, fehacientemente, establecerlos como agentes biocidas es necesario llevar a cabo pruebas biológicas que los corroboren como tal. Dada la imposibilidad de realizar tales experimentos, solo se pueden establecer las potenciales propiedades antimicrobianas de los materiales, más allá de compararlas con análisis ya publicados.

En el estudio de Palza, et al. [35] ya citado, se prepararon nanocompuestos con un 10% v/v de nanopartículas de cobre metálico, las cuales fueron probadas como biocidas con bacterias gram positivas y gram negativas. Estos compuestos fueron sometidos a estudios de liberación de iones, cuantificándose una liberación acumulada de 48 [ug] tras 144 horas de experimento. Este compuesto es capaz de eliminar el 99,9% del conteo de una colonia de bacterias (*E.Coli*) transcurridos 4 minutos. Por su parte, el nanocompuesto de PP-SiO₂/Cu preparado libera 48,99 [ug] tras 480 horas, por lo que tomando lo anterior en consideración, podría considerarse el compuesto como un material con propiedades biocidas, aunque quizás tarde un tiempo más largo en eliminar las bacterias. Finalmente, los nanocompuestos PP-

NTC/Cu liberan 10,95 [ug] acumulados en 480 horas, mientras que el nanocompósito reportado por Palza libera 9,6 [ug] en 24 horas, por lo que podría considerarse como antimicrobiano, pero con una acción mucho más lenta.

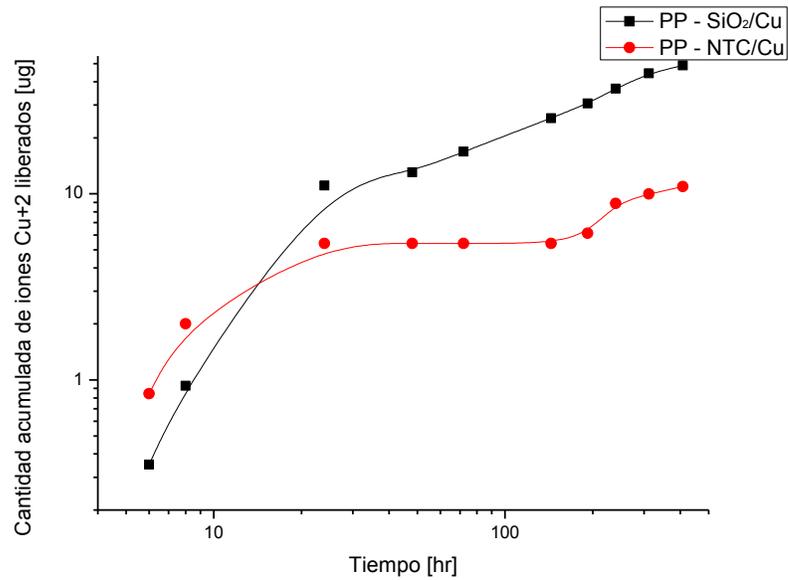


Gráfico 15: Iones liberados acumulados por los dos nanocompuestos estudiados en distintos instantes de tiempo en escala logarítmica.

5. CONCLUSIONES

Nanocompósitos poliméricos con potenciales actividades antimicrobianas fueron sintetizados, mediante el procedimiento de mezclado en fundido, utilizando polipropileno como matriz y nanopartículas híbridas de cobre como relleno. Fueron preparadas nanopartículas de cobre soportadas en nanoesferas de sílica y nanotubos de carbono.

Las nanopartículas híbridas de cobre soportadas en nanoesferas de sílica presentaron cobre en forma de una sal (Atacamita), y los resultados obtenidos en términos de dispersión y de liberación de iones fueron altamente satisfactorios. Los híbridos presentaron una morfología esférica y tamaño en escala nanométrica, y se aprecia una excelente dispersión de la Atacamita sobre las nanoesferas de sílica, de acuerdo a imágenes de microscopía de transmisión electrónica.

Las nanopartículas híbridas de cobre soportadas en nanotubos de carbono de pared múltiple, presentaron una morfología inusual y una deposición imperfecta en los soportes. Las nanocintas de monóxido de cobre identificadas en la microscopía electrónica, demuestran que las partículas de cobre no se encuentran ancladas y dispersas en los soportes. Aún así, los híbridos liberaron iones, a una tasa similar a la de nanopartículas de cobre comerciales

El proceso de manufacturación de compósitos utilizando las nanopartículas híbridas mostró la importancia del secado para poder evitar la aglomeración de partículas en el polipropileno. Con respecto al desempeño de los compósitos, ambos (el relleno con híbridos soportados en SiO_2 y el relleno con híbridos soportados en NTC) mostraron potenciales propiedades biocidas, si bien el relleno con SiO_2/Cu liberó mayor cantidad de iones.

Para mejorar los resultados de este trabajo, los esfuerzos deben enfocarse en mejorar la síntesis de las nanopartículas híbridas soportadas en NTC, mediante el pre-tratamiento de los nanotubos para generar más grupos terminales de oxígeno (SOFG) empleando ácido nítrico [48,65], o empleando un método distinto de oxidación como el método *polyol* [65, 66]. Considerando los buenos resultados obtenidos con las nanopartículas híbridas soportadas en SiO_2 y con su respectivo compósito, ensayos biológicos deben ser llevados a cabo para cerciorar su acción biocida. Una vez realizados, deberá estandarizarse un procedimiento de producción y comenzar a buscar aplicaciones para los materiales.

6. Referencias

- [1] El-Refaie Kenawy, S. D. Worley, Roy Broughton. *The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review*. *Biomacromolecules* (2007) 8, 5.
- [2] Kenawy E. *Journal of Applied Polymer Science* (2001) 82, 1364-1374.
- [3] El cobre como agente biocida [en línea] <<http://www.pedorthicnewswire.com/pdf/Copper%20as%20%20Biocidal%20Tool.pdf>> [Consulta: 25 de Junio, 2011].
- [4] Descubrimiento de propiedades biocidas del cobre [en línea] <<http://www.copperinfo.co.uk/antimicrobial/downloads/kuhn-doorknob.pdf>> [Consulta: 25 de Junio, 2011].
- [5] G. Borkow, J. Gavia, *Current Medical Chemistry* (2005) 12, 2163.
- [6] Torres J. *Cobre, Medioambiente y Salud, Aportes de la Ciencia*. Comisión Chilena del Cobre, 2005.
- [7] Damm C., Münstedt H., Rösh A. *Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites*. *Journal of Material Science* (2007) 42, 6067-6073.
- [8] Lozano T., Lafleur P., Grmela M. *A Chemical Model for the Dispersion of Fillers in a Polymeric Matrix*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (2002) 80.
- [9] Kim Y., Lee D., Cha H., Kim C., Kang Y., Kang Y. *Preparation and Characterization of the Antibacterial Cu Nanoparticle Formed on the Surface of SiO₂ Nanoparticles*. *Journal Physical Chemistry B* (2006) 110, 49.
- [10] Nianchun Zhang, Yanhong Gao, Hui Zhang, Xuan Feng, Huaihong Cai, Yingliang Liu. *Preparation and characterization of core-shell structure of SiO₂@Cu antibacterial agent*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81 (2010) 537-543.
- [11] Ferraris M., Perero S., Miola M., Ferraris S., Verne E., Morgiel J. *Silver nanocluster-silica composite coatings with antibacterial properties*. *Materials Chemistry and Physics* (2010) 120, 123-126.
- [12] Wang P., Huang B., Wei J., Qin X., Yao S., Zhang Q. *Preparation of Cu nanoparticles on carbon nanotubes by solution infusion method and calcining in ambient atmosphere*. *Materials Letters* (2007) 61 5255-5257

- [13] Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. *Synthesis of Cu Nanoparticles and Microsized Fibers by Using Carbon Nanotubes as a Template*. Journal of Physiscal Chemistry B (1999) 103, 22.
- [14] Rodríguez-González V., Obregón Alfaro S., Torres-Martínez L., Cho S., Lee S. *Silver–TiO₂ nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination*. Applied Catalysis B: Environmental (2010) 98, 229–234.
- [15] Zapata P., Tamayo L., Paez M., Cerda E., Azocar I., Rabagliati F. *Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic “in situ” polymerization: synthesis, characterization, and antimicrobial behavior*. European Polymer Journal (2011) 47, 1541–1549
- [16] Thomas V., Yallapu M., Sreedhar B., Bajpai S. *A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity*. Journal of Colloid and Interface Science (2007) 315, 389–395
- [17] Wang J., Wen L., Wang Z., Wang M., Shao L., Chen J. *Facile synthesis of hollow silica nanotubes and their application as supports for immobilization of silver nanoparticles*. Scripta Materialia (2004) 51, 1035–1039.
- [18] Borkow G., Gabbay J. *Copper as a biocidal tool*. Current Medicinal Chemistry (2005) 12, 2163-2175.
- [19] Noyce J., Michels H., Keevil C. *Potential use of copper surfaces to reduce survival of epidemic meticillin-resistant Staphylococcus aureus in the healthcare environment*. Journal of Hospital Infection (2006) 63, 289-297
- [20] Zhu L., Elguindi J, Rensing C, Ravishankar S. *Antimicrobial activity of different copper alloy surfaces against copper resistant and sensitive Salmonella enteric*. Food Microbiology (2012) 30, 303-310
- [21] Delaedt Y., Daneels A., Declerck P., Behets J., Ryckeboer J., Peters E., Ollevier F. *The impact of electrochemical disinfection on Escherichia coli and Legionella pneumophila in tap water*. Microbiological Research (2008) 163, 192-199
- [22] Casey A., Adams D., Karpanen T., Lambert P., Cookson B., Nightingale P., Miruszenko L., Shillam R., Christian P, Elliott T. *Role of copper in reducing hospital environment contamination*. Journal of Hospital Infection (2010) 74, 72-77
- [23] Moncada, E. *Obtención de Nanocompósitos de Polipropileno utilizando Nanopartículas Sintéticas y Naturales*. Tesis Doctoral, Universidad de Chile.
- [24] Aldousiri B., Dhakal H., Onuh S., Zhang Z., Bennett N., Richardson M. *Effect of layered silicate reinforcement on the structure and mechanical properties of spent polyamide-12 nanocomposites*. Composites: Part B (2011) xxx, xxx–xxx (Artículo en Prensa)

- [25] Urresti O., Gonzalez A., Fernandez-Berridi M., Iruin J., Irusta L. *Oxygen permeability through poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites prepared by microwave irradiation*. *Journal of Membrane Science* (2011) 373, 173–177.
- [26] Ahmad E., Luyt A. *Effects of organic peroxide and polymer chain structure on morphology and thermal properties of sisal fibre reinforced polyethylene composites*. *Composites: Part A* (2011) xxx, xxx-xxx (Artículo en Prensa)
- [27] Yuzay I., Auras R., Soto-Valdez H., Selke S.. *Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites*. *Polymer Degradation and Stability* (2010) 95, 1769-1777.
- [28] Satyanarayana K., Arizaga G., Wypych F. *Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview*. *Progress in Polymer Science* (2009) 34, 982–1021.
- [29] Hong W., Tai N. *Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes*. *Diamond & Related Materials* (2008) 17, 1577-1581
- [30] Miravete, A. *Materiales compuestos*. España, Reverte, 2000.
- [31] Askeland D. *Materiales compuestos en Ciencia e ingeniería de los materiales*. España, I.Thompson, 1998.
- [32] Polipropileno, Alberta [en línea]: <<http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>> [Consulta: Marzo 2012].
- [33] Hietala M., Samuelsson E., Niinimäki J., Oksman K. *The effect of pre-softened wood chips on wood fibre aspect ratio and mechanical properties of wood–polymer composites*. *Composites: Part A* (2011) 42, 2110-2116
- [34] Sahoo S., Parveen S., Panda J. *The present and future of nanotechnology in human health care*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* (2007) 3, 20-31.
- [35] Palza H., Gutiérrez S., Delgado K., Salazar O., Fuenzalida V., Avila J., Figueroa G., Quijada R. *Toward Tailor-Made Biocide Materials Based on Poly(propylene)/Copper Nanoparticles*. *Macromolecules* (2010) 31, 563-567.
- [36] Li D., Kaner R. *Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred*. *Journal of the American Chemical Society* (2006) 128, 968-975
- [37] Hunter, R. *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, New York, 1987; Vol. 1.
- [38] Huang H., Barua S., Sharma G., Dey S., Rege K. *Inorganic nanoparticles for cancer imaging and therapy*. *Journal of Controlled Release* (2011) 155, 344–357.

- [39] Lee Y., Bora B., Yap S., Wong C. *Effect of ambient air pressure on synthesis of copper and copper oxide nanoparticles by wire explosion process*. *Current Applied Physics* (2012) 12, 199-203.
- [40] Vansant E., Vander Voort P., Vrancken K. *Characterization and Chemical modification of the silica surface*. Ed. Elsevier.
- [41] Brinker C. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [42] Miravete, A. *Materiales compuestos*. España, Ed. Reverte, 2000.
- [43] Costa C., Leite C., Galembeck F. *Size Dependence of Stober Silica Nanoparticle Microchemistry*. *Journal of Physical Chemistry B*. (2003) 107, 4747-4755.
- [44] Zieleckaa M., Bujnowskaa E., Kepskaa B., Wendaa M., Piotrowskab M. *Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates*. *Progress in Organic Coatings* (2011) 72, 193-201.
- [45] Zieleckaa M. *Characteristics of silica nanopowders and sol containing immobilized nanoparticles of copper or silver*. *Polimery* (2011) 56, Nr. 10, 765-768.
- [46] Menendez J. *Nanotubos, Nanofibras y Fullerenos* [en línea] <<http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/nanotubos/nanotubos.htm>>: [Consulta: Enero 2012].
- [47] Liu L., Yang Y., Zhang Y. *A study on the electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube aqueous solution*. *Physica E* (2004) 24, 343-348.
- [48] Guo S., Pan X., Yu L., Bao X. *Dispersion of metal nanoparticles on carbon nanotubes with few surface oxygen functional groups*. *Materials Letters* (2011) 65, 1522-1524.
- [49] Trepanier M., Dalai A. , Abatzoglou N. *Synthesis of CNT-supported cobalt nanoparticle catalysts using a microemulsion technique: Role of nanoparticle size on reducibility, activity and selectivity in Fischer–Tropsch reactions*. *Applied Catalysis A: General* (2010) 374, 79-86.
- [50] Rozenberg B., Tenne R. *Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites*. *Progress in Polymer Science* (2008) 33, 40-112.
- [51] Rodger M., Rubber T. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science (2001), Amsterdam.
- [52] Coleman J., Khan U., Blau W., Gun'ko Y. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites*. *Carbon* (2006) 44, 1624-1652.

- [53] Tang W., Santare M., Advani S. *Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films*. Carbon (2003) 41, Nr 14, 2779-2785.
- [54] Hsiao M., Chen S., Shieh D., Yeh C. *One-Pot Synthesis of Hollow Au₃Cu₁ Spherical-like and Biomineral Botallackite Cu₂(OH)₃Cl Flowerlike Architectures Exhibiting Antimicrobial Activity*. Journal of Physical Chemistry B (2006) 110, 205-210.
- [55] Zhu C., Chen C.; Hao L., Hu Y., Chen Z. *Template-free synthesis of Cu₂Cl(OH)₃ nanoribbons and use as sacrificial template for CuO nanoribbon*. Journal of Crystal Growth (2004) 263, 473-479.
- [56] Zhang Z., Ma X., Zhang J., He F., Wang S. *Effect of crystal structure of copper species on the rate and selectivity in oxidative carbonylation of ethanol for diethyl carbonate synthesis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2005) 227, 141-146.
- [57] Fleet M. *Acta Crystallographica* (1975) B31, 183-187.
- [58] Ren G., Hu D., Cheng E., Vargas-Reus M., Reip P., Allaker R. *Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications*. International Journal of Antimicrobial Agents (2009) 33, 587-590
- [59] Perelshtein G., Applerot N., Perkas E., Wehrsuetz-Sigl A., Hasmann G., Guebitz A., Gedanken G.. *CuO-cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity*. Surface & Coatings Technology (2009) 204, 54-57.
- [60] Keller N., Rebmann G., Keller V. *Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2010) 317, 1-18
- [61] Zhang Z., Ma X., Zhang P., Li Y., Wang S. *Effect of treatment temperature on the crystal structure of activated carbon supported CuCl₂-PdCl₂ catalysts in the oxidative carbonylation of ethanol to diethyl carbonate*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2007) 266, 202-206
- [62] Quintriqueo, A. 2011. Memoria de título. Universidad Técnica Metropolitana. Santiago, Chile.

[63] Xu Y., Wang C., Chen D., Jiao X. *Fabrication and characterization of novel nanostructured copper oxide films via a facile solution route*. Materials Letters (2010) 64, 249–251.

[64] Bayansal F., Cetinkara H., Kahraman S., Cakmak H., Guder H. *Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures*. Ceramics International (2011) xxx, xxx–xxx (Articulo en Prensa).

[65] Yu Y., Ma L., Huang W., Du F., Yu J., Yu J., Wang J., Wong P. *Sonication assisted deposition of Cu₂O nanoparticles on multiwall carbon nanotubes with polyol process*. Letters to the Editor / Carbon (2005) 43, 651–673.

[66] Yua Y., Ma L., Huang W., Li J., Wong P, Yu J. *Coating MWNTs with Cu₂O of different morphology by a polyol process*. Journal of Solid State Chemistry (2005) 178, 1488–1494.