	ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
Ing.	FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
	AGROINDUSTRIA
Francisco Andrés Argüell	DISENO DEL PROCESO DE FABRICACION DE LAMINAS PLÁSTICAS CON ACTIVIDAD BACTERICIDA ELABORADAS A PARTIR DE POLIMETILMETACRILATO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA.
o Sanipatín	PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO
	FRANCISCO ANDRÉS ARGUELLO SANIPATÍN (francisco.arguello01@epn.edu.ec)
Noviembi	DIRECTOR: M.Sc. FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHÁVEZ (francisco.quiroz@epn.edu.ec)
re, 2015	Quito, marzo 2016

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

### DISEÑO DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS PLÁSTICAS CON ACTIVIDAD BACTERICIDA ELABORADAS A PARTIR DE POLIMETILMETACRILATO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

## PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

## FRANCISCO ANDRÉS ARGÜELLO SANIPATÍN

DIRECTOR: M.Sc. FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHÁVEZ

Quito, marzo 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016) Reservados todos los derechos de reproducción

## DECLARACIÓN

Yo, Francisco Andrés Argüello Sanipatín, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Francisco Andrés Argüello Sanipatín

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Francisco Andrés Argüello Sanipatín, bajo mi supervisión.

M.Sc. Francisco Javier Quiroz Chávez DIRECTOR DE PROYECTO

## AGRADECIMIENTO

A mis padres, por todas las innumerables cosas que hacen por mí día a día

A mi hermanita, por todas las sonrisas que has dibujado en mi rostro a lo largo de este camino

A Lucy, gracias por estar ahí siempre que lo necesito

A Carlos Loyo y a Iliana Carrera, son unos grandes amigos

Al Centro de Investigación Aplicada a Polímeros (CIAP), de manera especial a M.Sc. Francisco Javier Quiroz Chávez

A Ph.D. Cesar Costa, gracias por el tiempo invertido, por los consejos, el apoyo y principalmente la paciencia con los químicos.

Al Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM), de manera especial a la Jime, gracias por enseñarme a lidiar con las bacterias.

A los Mala Copa y a los Horny Pings, por todos los momentos de "sana diversión", indispensables para concluir con éxito toda carrera universitaria

A todos mis familiares, amigos y conocidos que algún momento de mi vida me aconsejaron y me motivaron. Todos son una parte importante en este pequeño gran paso.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

#### RESUMEN

#### INTRODUCCIÓN

## 1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1	Nanopa	artículas de plata	1
	1.1.1	Propiedades físicas de las nanopartículas metálicas coloidales: plasmones 1.1.1.1 Plasmones de superficie localizados	2 2
		1.1.1.2 Plasmones bulk	3
	1.1.2	Propiedades físicas de las nanopartículas metálicas coloidales: absorción y dispersión de energía	4
		1.1.2.1 Absorción de energía en nanopartículas metálicas coloidales 1.1.2.2 Dispersión de luz dinámica en nanopartículas metálicas	4
		coloidales	8
	1.1.3	Propiedades bactericidas de las nanopartículas de plata	11
		1.1.3.1Mecanismo de acción de las nanopartículas de plata1.1.3.2Actividad bactericida de nanopartículas dentro de matrices	11
		poliméricas	13
1.2	Polime	tilmetacrilato	14
1.3	Proceso polimé	os de obtención e incorporación de nanopartículas en materiales ricos	15
	131	Procesos físicos de obtención de nanonartículas	15
	1.3.2	Procesos químicos de obtención de nanopartículas	15
		1.3.2.1 Etapa de reducción	16
		1.3.2.2 Etapa de nucleación	18
		1.3.2.3 Etapa de crecimiento	21
		1.3.2.4 Etapa de estabilización	23
	1.3.3	Procesos de incorporación de nanopartículas en materiales poliméricos	27
		1.3.3.1 Síntesis de las nanopartículas en el seno de la matriz polimérica pre-elaborada	28
		1.3.3.2 Adición de nanopartículas pre-elaboradas durante la síntesis de la matriz polimérica	29
		1.3.3.3 Adición de nanopartículas pre-elaboradas a la matriz polimérica pre-elaborada	29
	1.3.4	Incorporación de nanopartículas de plata en polimetilmetacrilato	30

XIII

XII

PÁGINA

2	PARTI	E EXPERIMENTAL	32
2.1	Evaluao síntesis	ción del efecto del borohidruro de sodio y la polivinilpirrolidona en la y estabilización de las nanopartículas de plata	32
	2.1.1	Evaluación del efecto de la polivinilpirrolidona en la estabilización de nanopartículas de plata	32
	2.1.2	Evaluación del efecto del borohidruro de sodio en la síntesis de nanopartículas de plata	34
2.2	Evaluae activida	ción del efecto de la incorporación de nanopartículas de plata en la ad bactericida y en la transparencia de láminas polimetilmetacrilato	37
	2.2.1 2.2.2	Síntesis de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag Evaluación de las características ópticas del nanocompuesto	37
	2.2.3	PMMA/NP-Ag Evaluación del efecto bactericida del nanocompuesto PMM/NP-Ag	39 40
2.3	Dimens polimet	sionamiento de los equipos para la producción de láminas de tilmetacrilato con nanopartículas de plata	41
2.4	Evaluao láminas	ción preliminar de los costos involucrados en la fabricación de s plásticas de polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata	43
3	RESUI	LTADOS Y DISCUSIÓN	44
3.1	Evaluad síntesis	ción del efecto del borohidruro de sodio y la polivinilpirrolidona en la y estabilización de las nanopartículas de plata Evaluación del efecto de la polivinilpirrolidona en la estabilización	44
	J.1.1	de nanopartículas de plata	44
	3.1.2	Evaluación del efecto del borohidruro de sodio en la síntesis de nanopartículas de plata 3 1 2 1 Análisis de la influencia de la cantidad de borohidruro de	52
		sodio en el tamaño de nanopartículas de plata durante la fase de síntesis	52
		sodio en el tamaño de nanopartículas de plata en la fase de estabilización	57
		3.1.2.3 Análisis de la influencia de la cantidad de borohidruro de sodio en la distribución de tamaños de nanopartículas de plata	60
		3.1.2.4 Análisis de la concentración de nanopartículas de plata en función de su tamaño, polidispersidad y la cantidad de borohidruro de sodio añadido al sistema	65
		3.1.2.5 Selección de la solución de borohidruro de sodio para sintetizar nanopartículas de plata con las mejores	68

3.2	<ul> <li>Evaluación del efecto de la incorporación de nanopartículas de plata en la actividad bactericida y en la transparencia de láminas polimetilmetacrilato</li> <li>3.2.1 Características ópticas de láminas de polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata</li> <li>3.2.2 Evaluación del efecto bactericida de láminas de polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata</li> </ul>	71 71 77
3.3	Dimensionamiento de los equipos para la producción de láminas de polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata 3.3.1 Ingeniería conceptual 3.3.1.1 Definición del producto 3.3.1.2 Caracterización de la materia prima e insumos 3.3.1.3 Selección de la alternativa tecnológica 3.3.2 Ingeniería básica	80 80 80 81 81 88
3.4	Evaluación preliminar de los costos involucrados en la fabricación de láminas plásticas de polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata	96
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	100
4.1	Conclusiones	100
4.2	Recomendaciones	101
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		

ANEXOS

iii

## ÍNDICE DE TABLAS

## PÁGINA

Tabla 1.1	Tamaños de partículas y sus respectivas bandas de plasmón de superfície para distintos sistemas de síntesis de NP-Ag a partir de la reducción de una solución de AgNO <sub>3</sub>	7
Tabla 1.2	Propiedades típicas del PMMA	14
Tabla 2.1	Concentración en peso de PVP para cada nivel experimental utilizado para la evaluación del efecto estabilizador de NP-Ag	32
Tabla 2.2	Volumen de solución 2 mM de NaBH <sub>4</sub> agregado a cada nivel experimental para evaluar su efecto en la formación de NP-Ag estabilizadas con una solución 20 % en peso de PVP	35
Tabla 2.3	Parámetros de operación para el ensayo DLS	36
Tabla 2.4	Cantidad de coloide de NP-Ag agregado a cada nivel experimental para evaluar el efecto bactericida de láminas de PMMA, para 25 g de MMA	39
Tabla 3.1	Ubicación y absorbancia de la banda plasmónica UV-Vis para sistemas coloidales de NP-Ag estabilizadas con distintos niveles de concentración de PVP	51
Tabla 3.2	Tamaños de nanopartículas obtenidos mediante DLS a partir de la adición de distintas cantidades de NaBH <sub>4</sub> 2 Mm a una solución de AgNO <sub>3</sub> 1 mM durante la etapa de síntesis	53
Tabla 3.3	Tamaños de nanopartículas obtenidos mediante DLS a partir de la adición de distintas cantidades de NaBH <sub>4</sub> 2 Mm a una solución de AgNO <sub>3</sub> 1 mM durante la etapa de estabilización	57
Tabla 3.4	Prueba de múltiples rangos para el tamaño de NP-Ag en función de la cantidad de solución NaBH <sub>4</sub> 2 mM	59
Tabla 3.5	Polidispersidad promedio de tamaños obtenidos por DLS para cada nivel experimental en función de la cantidad de NaBH <sub>4</sub> 1 mM añadido al sistema	61
Tabla 3.6	Dispersidad de tamaños en el sistema coloidal de NP - Ag obtenida mediante análisis DLS para los ensayos correspondientes al tercer nivel experimental 5 mL de NaBH <sub>4</sub> 1 mM	67
Tabla 3.7	Relación molar AgNO3:NaBH4 para cada nivel experimental	70

Tabla 3.8	Contaje de colonias de coliformes sobre la superficie de probetas 1 cm <sup>2</sup> de láminas de PMMA nanocompuestas con distintas cantidades de coloide NP-Ag	79
Tabla 3.9	Caracterización de la materia prima utilizada para la fabricación de láminas bactericidas a partir de PMMA/NP-Ag	81
Tabla 3.10	Caracterización de los insumos utilizados para la fabricación de láminas bactericidas a partir de PMMA/NP-Ag	81
Tabla 3.11	Condiciones de operación para elaborar la solución de estabilizante 20 % de PVP y sus características químicas de compatibilidad	83
Tabla 3.12	Condiciones de operación para elaborar la solución de reductor 2 mM de NaBH <sub>4</sub> y sus características químicas de compatibilidad	83
Tabla 3.13	Condiciones de operación para elaborar la solución de reductor 1 mM de AgNO <sub>3</sub> y sus características químicas de compatibilidad	84
Tabla 3.14	Condiciones de operación para la síntesis de NP-Ag y sus características químicas de compatibilidad	85
Tabla 3.15	Condiciones de operación para elaborar la solución de pre polímero y sus características químicas de compatibilidad	86
Tabla 3.16	Condiciones de operación para elaborar el jarabe de nanocompuesto y sus características químicas de compatibilidad	87
Tabla 3.17	Dimensiones y especificaciones de los principales equipos industriales requeridos para la fabricación de láminas PMMA/NP- Ag	91
Tabla 3.18	Propiedades de las corrientes especificadas en el diagrama PFD	94
Tabla 3.19	Costos de materia prima e insumos utilizados para la fabricación de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag	96
Tabla 3.20	Costos estimados de los servicios industriales utilizados para la fabricación de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag	97
Tabla 3.21	Costos de los principales equipos utilizados para la fabricación de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag	98
Tabla 3.22	Parámetros económicos de rentabilidad del proyecto	98
Tabla AII.1	Altura de las bandas de absorción infrarrojo ubicadas en 1 636,48 cm <sup>-1</sup> y 2 848,74 cm <sup>-1</sup> para muestras tomadas durante el proceso de polimerización de MMA en intervalos de 10 minutos	114

117
118
122
124
133
135
137
140
1 1 1 1 1 1

## ÍNDICE DE FIGURAS

## PÁGINA

Figura 1.1	Esquema de la generación de plasmones de superficie localizados en sistemas de nanopartículas metálicas coloidales	3
Figura 1.2	Representación esquemática de absorción de luz en sistemas de nanopartículas metálicas coloidales	5
Figura 1.3	Desplazamiento del máximo de absorción en el rango UV-Vis del espectro electromagnético en función del tamaño de nanopartículas de plata cuasi esféricas	6
Figura 1.4	Efecto de la estabilización estérica en el diámetro hidráulico de partículas coloidales	10
Figura 1.5	Efecto de la adición de iones en el diámetro hidráulico de partículas coloidales	10
Figura 1.6	Esquematización del efecto bactericida de NP-Ag	12
Figura 1.7	Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de las nanopartículas sintetizadas	20
Figura 1.8	Estabilización de nanopartículas metálicas mediante el método de estabilización electrostática (izquierda) y estabilización estérica (derecha)	23
Figura 1.9	Coordinación de NP-Ag de tamaños menores a 50 nm con el átomo de nitrógeno	26
Figura 1.10	Coordinación de NP-Ag de tamaños mayores a 50 nm con el átomo de oxígeno	26
Figura 1.11	Coordinación de NP-Ag en la matriz polimérica de PMMA	27
Figura 2.1	Equipo utilizado para realizar la polimerización de MMA	38
Figura 3.1	Características cromáticas del proceso de formación de NP-Ag hasta completar la adición del reductor (derecha)	44
Figura 3.2	Características cromáticas de las soluciones de NP-Ag después de transcurrido un periodo de 24 h (De izquierda a derecha: solución 0 % PVP, solución 1 % PVP, solución 5 % PVP, solución 10 % PVP, solución 20 % PVP)	45

Figura 3.3	Espectro de absorción en el rango de longitud de onda de 350 a 600 nm para soluciones de nanopartículas de plata estabilizadas con 10 mL de soluciones de PVP a distintas concentraciones	46
Figura 3.4	Variación del máximo de absorción de soluciones de nanopartículas de plata estabilizadas con 10 mL de PVP a distintas concentraciones	50
Figura 3.5	Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH <sub>4</sub>	55
Figura 3.6	Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH <sub>4</sub> y posteriormente estabilizadas	58
Figura 3.7	Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de polidispersidad de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución NaBH <sub>4</sub>	62
Figura 3.8	Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de polidispersidad de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH <sub>4</sub> y posteriormente estabilizadas	62
Figura 3.9	Espectro de absorción de coloides de NP-Ag sintetizadas con 5 mL solución de reductor y estabilizadas con PVP 20 %, en el rango de longitud de onda de 350 a 600 nm	65
Figura 3.10	Espectro de absorción, en el rango de longitud de onda de 350 a 600 nm, para la tercera repetición de síntesis de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidades de solución de NaBH <sub>4</sub> y estabilizadas con PVP	69
Figura 3.11	Láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag inmediatamente después del desmoldado (izquierda a derecha: 12,5 % en peso de DMF, 25 % en peso de DMF, solución 50 % en peso de DMF)	71
Figura 3.12	Láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag cinco horas después del desmoldado (izquierda a derecha: 12,5 % de DMF, 25 % de DMF, solución 50 % en peso de DMF)	72
Figura 3.13	Disminución de la cantidad de DMF presente en láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de coloide de NP-Ag en función del tiempo de exposición al ambiente	73
Figura 3.14	Láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de solución NP-Ag después de un secado de 8 h a 50 °C (izquierda a	

	derecha: 12,5 % en peso de DMF, 25 % en peso de DMF, solución 50 % en peso de DMF)	74
Figura 3.15	Espectros de absorción UV-Vis de láminas PMMA/NP-Ag sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag	75
Figura 3.16	Espectros de transmisión UV-Vis de láminas PMMA/NP-Ag sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag	75
Figura 3.17	Efecto bactericida de láminas plásticas PMMA/NP-Ag con distintas cantidades de coloide NP-Ag	78
Figura 3.18	Diagrama de bloques del proceso experimental de elaboración de láminas bactericidas a partir de PMMA y NP-Ag	82
Figura 3.19	Diagrama BFD de línea de producción de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag	92
Figura 3.19	Diagrama PFD de línea de producción de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag	93
Figura AII.1	Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 1 941,7 cm <sup>-1</sup> a 1 435,9 cm <sup>-1</sup> para muestras tomadas durante el proceso de polimerización de MMA en intervalos de 10 minutos	115
Figura AII.2	Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 3 948,7 cm <sup>-1</sup> a 2 153,8 cm <sup>-1</sup> para muestras tomadas durante el proceso de polimerización de MMA en intervalos de 10 min	116
Figura AIV.1	Precios vigentes para láminas acrílicas de una empresa local	123
Figura AV.1	Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 1 mL de NaBH <sub>4</sub> a 50 mL de AgNO <sub>3 (1ra</sub> repetición)	126
Figura AV.2	Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 2,5 mL de NaBH <sub>4</sub> a 50 mL de AgNO <sub>3 (1ra</sub> repetición)	127
Figura AV.3	Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 5 mL de NaBH <sub>4</sub> a 50 mL de AgNO <sub>3 (1ra</sub> repetición)	128
Figura AV.4	Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 7,5 mL de NaBH <sub>4</sub> a 50 mL de AgNO <sub>3 (1ra</sub> repetición)	129
Figura AV.5	Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 10 mL de NaBH <sub>4</sub> a 50 mL de AgNO <sub>3 (1ra</sub> repetición)	130

Figura AVII.1	Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 3 90,4 cm <sup>-1</sup> a 558,5 cm <sup>-1</sup> para láminas de PMMA/NP-Ag sintetizadas con un contenido 12,5 % en peso de coloide de NP-Ag	134
Figura AVII.2	Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 4 006,7 cm <sup>-1</sup> a 630 cm <sup>-1</sup> para láminas de PMMA/NP-Ag sintetizadas con un contenido 25 % en peso de coloide de NP-Ag	136
Figura AVII.3	Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 4 006,7 cm <sup>-1</sup> a 630 cm <sup>-1</sup> para láminas de PMMA/NP-Ag sintetizadas con un contenido 50 % en peso de coloide de NP-Ag	138
Figura AVII.4	Ejemplo de termograma para una muestra de lámina PMMA/NP- Ag con contenido de coloide de NP-Ag igual al 50 %	139

## ÍNDICE DE ANEXOS

PÁGI	INA
Ejemplos de cálculo para la determinación de la cantidad de reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de plata	113
ANEXO II Seguimiento de la reacción de polimerización de MMA con espectrofotometría infrarroja	14
<b>ANEXO III</b> Ejemplo de cálculo para el balance de masa y energía	
1	117
ANEXO IV Cálculos del análisis económico 1	123
ANEXO V	
Histogramas de tamaños de nanopartículas de plata obtenidos con DLS para todos los sistemas coloidales sintetizados	125
ANEXO VI	
Demostración de la disminución de la concentración como consecuencia del crecimiento de nanopartículas	131
ANEXO VII	
Seguimiento de la eliminación de DMF en láminas plásticas de PMMA con nanopartículas de plata	133

#### RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo el desarrollo de un proceso industrial para la fabricación de un nanocompuesto con actividad bactericida a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) y nanopartículas de plata (NP-Ag). Las NP-Ag fueron sintetizadas a partir de una solución 1 mM de nitrato de plata, utilizando como reductor una solución de 2 mM de borohidruro de sodio y como estabilizador una solución de polivinilpirrolidona (PVP) 20 % en peso. Para todos los casos se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente ya que este reactivo permite solubilizar tanto a las sales metálicas como al polímero.

Para la caracterización de las NP-Ag se utilizó espectrofotometría UV-Vis y dispersión de luz dinámica (DLS). Las nanopartículas más pequeñas, con un tamaño promedio de 42,3 ± 4,1 nm, se obtuvieron manteniendo una relación molar 0,1 entre el reductor y precursor metálico y añadiendo 1 mL de solución estabilizadora por cada 10 mL de coloide de NP-Ag. Las nanopartículas fueron incorporadas a la matriz plástica mediante simple adición al monómero prepolimerizado. El efecto bactericida se evaluó en coliformes. Los resultados indican que las láminas plásticas sintetizadas con un 50 % en peso de coloide de NP-Ag impiden totalmente el crecimiento de estos microrganismos en su superficie. Los indicadores económicos de rentabilidad dieron como resultado un VAN de 1 334 174 USD y un TIR de 75,5 % para un horizonte del proyecto de 10 años y un costo de venta unitario de 125 USD para láminas de 1,20 m de ancho por 1,80 m de largo y 5 mm de espesor, por lo que se concluye que su ejecución es rentable.

#### **INTRODUCCIÓN**

La nanotecnología es una disciplina que ha tomado un gran impulso en las últimas décadas y se vislumbra como un factor fundamental en la próxima gran revolución tecnológica, tal como el vapor y la electricidad en sus respectivas épocas. Actualmente, el desarrollo de microscopios más potentes y la invención de nuevos métodos de análisis instrumental han permitido penetrar a fondo en un mundo cuyas propiedades limitan entre las descritas por las leyes cuánticas y las descritas por las leyes estadísticas macroscópicas; esta peculiaridad hace que el comportamiento de las nanoestructuras tenga características muy particulares que prometen generar soluciones a los nuevos retos científicos que plantea el siglo XXI. (Navarro, 2011, p. 1)

Entre los materiales más exitosos en el campo de la nanociencia se encuentran el grafeno, ciertos óxidos inorgánicos y algunos metales, principalmente el oro y la plata, que han sido de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en medicina, bioquímica, electrónica y óptica. En general, las propiedades que hacen relevantes a todas estas nanoestructuras demuestran una fuerte dependencia de la forma y el tamaño que adoptan durante su síntesis, y las más mínimas variaciones en estos sistemas de reacción pueden generar cambios significativos en las características de los materiales sintetizados (Abou El-Nour, Eftaiha, Al-Warthan y Ammar, 2010, p. 136).

Las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos pueden ser elaboradas a partir de varios métodos que han sido clasificados en dos grandes grupos: los métodos *buttom up* y los *top down*. Los *buttom up* utilizan como materiales de partida átomos individuales para la construcción de los nanovolúmenes y corresponden en su mayoría a procesos químicos en los cuales una sal metálica se reduce y genera las especies de crecimiento. Los métodos *top down* utilizan el material masivo, el cual se desintegra para construir los nanovolúmenes, estos métodos son desarrollados mediante procesos físicos como la litografía y la evaporación/condensación de láminas metálicas (Monge, 2009, p. 34; Abou El-Nour et al., 2010, p. 137).

En lo que respecta específicamente a las estructuras de plata, el interés médico de este material surgió desde hace muchos años. Los primeros registros de uso medicinal de la plata datan del año 750 D.C., los antiguos griegos usaban recipientes de plata para conservar el agua y evitar el crecimiento de bacterias en el tratamiento de heridas y úlceras; este mismo potencial es aprovechado en la actualidad para la fabricación de numerosos medicamentos. (Ayala, 2010, p. 10; Monge, 2009, p. 34)

En este contexto, la obtención de nanopartículas de plata (NP-Ag) permite potenciar las propiedades bactericidas del material masivo al generar una mayor relación área superficial/volumen, al aumentar su reactividad y debido a su diminuto tamaño, generar la probabilidad de que las nanopartículas interactúen directamente con moléculas que intervienen en procesos vitales para los microrganismos. Estas nanoestructuras pueden ser combinadas con otros materiales modificando su reactividad y haciéndolas selectivas a ciertos sustratos. La adición de NP-Ag a productos de uso cotidiano genera bienes con muy alto valor agregado (Ayala, 2010, pp. 9, 11; Ribeiro, Barbassa, Días de Melo, 2011, p. 242).

En la actualidad las NP-Ag han tenido un gran éxito como insumos médicos que involucran su combinación con hidrogeles, textiles o prótesis para trasplantes, de hecho, se ha demostrado que su actividad bactericida es superior, en algunos casos, a la actividad de la penicilina. En el ámbito alimenticio también se han realizado algunos intentos para incorporar nanopartículas en envases activos y en el campo de la óptica se han utilizado nanopartículas para elaborar sensores especiales. La mayor parte de las investigaciones y la producción de nanotecnología se encuentran en Estados Unidos, China, Japón y Alemania y los principales representantes latinoamericanos son Brasil y México. (Noguez, 2012, p. 2; Sarkar, Dipankar, Kumar y Mostafa, 2007, p. 4425)

El presente proyecto plantea una alternativa industrial para incorporar NP-Ag en PMMA, un polímero versátil y de gran demanda doméstica. La elaboración de estas láminas nanocompuestas pondría al alcance del público en general las

ventajas médicas y de salubridad asociada al uso de este nanomaterial y combinadas con las características ópticas intrínsecas del PMMA genera un producto muy llamativo para el área de la construcción, la medicina y los alimentos. Adicionalmente el proyecto pretende crear una base para el desarrollo de futuros estudios nanotecnológicos, motivando el desarrollo científico en el país.

## 1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### 1.1 NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Se define a las NP-Ag como agrupaciones de átomos de plata que generan estructuras con formas diversas, con tamaños menores que 100 nm y cuyas propiedades son distintas a las que presenta la plata en sistemas de mayor tamaño, también llamados *bulk o* masivos. En función del método de síntesis que se utilice se puede obtener una gran diversidad de formas que van desde esferas y prismas hasta otras más complejas como nanovarillas. (Abou El-Nour et al., 2010, p. 136; Roldán, Frattini, De Sanctis y Pellegri, 2005, p. 212; Ramsden, 2009, pp. 8,9).

La reducción de tamaño de plata *bulk* hasta escalas nanométricas, modifica las propiedades de superficie del material, aumentando exponencialmente la relación entre el área superficial y el volumen; también produce un incremento en la energía libre de superficie, generando una mayor reactividad del material. Adicionalmente, en toda nanopartícula metálica y de forma especial en las que tienen dimensiones entre 1 nm a 10 nm, se puede observar un notable incremento en la interacción con la energía electromagnética como consecuencia del fuerte confinamiento de los electrones de valencia (Gutiérrez, 2005, p. 26)

Como consecuencia de la interacción mencionada, se produce, en algunos casos, el fenómeno cuántico denominado plasmón de superficie localizado, que es el responsable de proveer las propiedades ópticas a partir de las cuales podemos identificar la formación de nanogeometrías en suspensión. Dentro de estas propiedades, la más evidente es la aparición de color en los coloides de nanopartículas metálicas. La coloración se encuentra relacionada con el tamaño y forma de las nanoestructuras. En general, las nanopartículas metálicas se caracterizan por poseer propiedades ópticas, electromagnéticas, catalíticas muy peculiares por lo que se han convertido en materia de mucho interés para los científicos de varias ramas del conocimiento. (Gutiérrez, 2005, p. 27)

#### 1.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COLOIDALES : PLASMONES

Se denomina plasmón al fenómeno de oscilación de las cargas libres de un gas que se encuentra fuertemente ionizado (en estado de plasma) como consecuencia de su interacción con campos electromagnéticos. La oscilación será máxima si la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia de resonancia de las partículas componentes del gas. A pesar de ser un fenómeno asociado al estado gaseoso, en las estructuras metálicas también se puede hablar de plasmones considerando que en su interior se tienen los núcleos iónicos como cargas puntuales positivas y que estos se encuentran rodeados por una "nube de electrones" libres, análogamente al estado de plasma; en este caso el plasmón se origina por la perturbación de una gran cantidad de electrones móviles que oscilan a una frecuencia determinada al ser desplazados de sus posiciones de equilibrio, este efecto genera cuantos de energía. (Cruz, Rodríguez, López, Herrera, Orive y Creus, 2012, p. 68).

#### 1.1.1.1 Plasmones de superficie localizados

Los plasmones de superficie localizados se generan al incidir radiación electromagnética sobre nanopartículas metálicas. Debido a sus pequeñas dimensiones con respecto a la longitud de onda de la radiación incidente y a su naturaleza eléctrica, se generan multipolos eléctricos en su interior. Las longitudes de onda responsables de la aparición de este fenómeno tienen valores típicos que se encuentran entre 400 nm - 700 nm, los cuales corresponden al espectro de luz visible. Los multipolos eléctricos producen una fuerza que desestabiliza los electrones superficiales con respecto a su posición de equilibrio, sin embargo, las cargas positivas y los electrones internos no se desplazan y forman una "red catiónica" que genera un campo eléctrico contrario al de la luz, esto produce una fuerza restauradora que hace regresar a los electrones a sus posiciones de equilibrio originales. Como consecuencia del confinamiento de las cargas dentro de la nanopartículas, los electrones no pueden "fugarse" y su interacción constante con el campo electromagnético genera la oscilación de cargas dentro

de la nanopartícula, como se esquematiza en la Figura 1.1. Las características de la interacción de la radiación con los electrones de superficie, depende de la forma de las nanopartículas metálicas, al igual que de su naturaleza química, tamaño y el medio circundante (Slistan, 2012, p. 14).



Figura 1.1. Esquema de la generación de plasmones de superficie localizados en coloides de nanopartículas metálicas (Izquierdo, 2013, p. 10)

#### 1.1.1.2 Plasmones bulk

Este tipo de plasmones también tiene su origen en la interacción de una nube electrónica de un metal con campos electromagnéticos de longitudes de onda cortos, sin embargo, a diferencia de los plasmones superficiales, los plasmones *bulk* involucran el movimiento colectivo y oscilatorio de electrones dentro de la red cristalina del metal masivo y se da en sentido longitudinal. No se deben confundir los plasmones *bulk* con los plasmones de superficie localizados ya que tienen naturalezas diferentes. La excitación del plasmón *bulk* se logra mediante el bombardeo de electrones de alta velocidad, no al incidir energía dentro del rango de la luz visible; adicionalmente, la frecuencia de oscilación de los plasmones *bulk* es mayor al de los plasmones superficiales debido a que involucra mayores energías de vibración (Cruz et al., 2012, p. 68).

## 1.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COLOIDALES: ABSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE ENERGÍA

La predicción de las propiedades ópticas mediante las cuales se puede realizar la caracterización de nanopartículas metálicas, son problemas que le competen netamente a la óptica física y que se pueden resolver mediante algunas aproximaciones, utilizando el modelo matemático establecido por Mie, Drude y las ecuaciones de onda de Maxwell. Estos desarrollos no se presentan en este documento, pero pueden encontrarse en el estudio realizado por Slistan (2012).

Para el propósito de este proyecto es necesario conocer que la máxima excitación plasmónica superficial para nanopartículas metálicas se ubica en longitudes de onda que se encuentran en el rango del infrarrojo al ultravioleta. Para el caso específico de nanopartículas de oro y plata, se obtiene la resonancia del plasmón dentro de la parte visible del espectro electromagnético, por lo cual, los coloides de estos nanomateriales adquieren una coloración visible al ojo humano. Para el caso de NP-Ag en sistemas coloidales, la coloración varía desde el amarillo claro hasta el plomo oscuro, pasando por distintas tonalidades de verde y azul en función del tipo, tamaño, forma, solvente utilizado y concentración. En general, la coloración azul indica nanopartículas más pequeñas que la coloración ploma que indica partículas en el orden de micrones. (Cruz et al., 2012, p. 73; Slistan, 2012, p. 16-27; Oldenburg , 2014)

#### 1.1.2.1 Absorción de energía en nanopartículas metálicas coloidales

Al incidir un haz de luz sobre una celda que contiene un coloide de nanopartículas metálicas, parte de la energía es absorbida para generar los movimientos oscilatorios característicos del plasmón. La relación entre la cantidad de luz capturada y dispersada determina la forma del espectro de absorción de un conjunto de nanopartículas. La máxima absorción de energía que se produce como consecuencia de la excitación plasmónica, se genera con la radiación cuya longitud de onda coincide con la frecuencia de resonancia de los electrones de

valencia de la nanopartícula. La longitud de onda que ocasiona esta peculiaridad tiene un valor que es característico para cada material por lo que sirve como parámetro de identificación (Slistan, 2012, pp. 10,11).

Debido a que las NP-Ag presentan el máximo de absorbancia de energía dentro del espectro de luz visible, la cuantificación de la energía absorbida por el coloide de nanopartículas de este metal se realiza mediante espectrofotometría en el rango que abarca todo el espectro visible (Vis). El equipo de medición empleado se esquematiza en la Figura 1.2. El análisis consiste en incidir un haz de luz de longitud de onda variable a través de dos muestras, la primera contiene el medio dispersante sin nanopartículas y la segunda contiene el medio dispersante con nanopartículas; un detector al final del camino óptico cuantifica la cantidad de energía absorbida por cada medio para cada longitud de onda incididente. Al comparar los dos resultados se obtiene el espectro de absorción característico para cada tipo de nanoestructura (Slistan, 2012, pp. 11,12).





La forma de los espectros de absorción de los coloides de nanopartículas dependerá, además de la naturaleza química de las sustancias involucradas, de algunos otros parámetros como la geometría de las nanopartículas y sus dimensiones.

Según la geometría de la nanopartícula, los espectros de absorción UV-Vis se caracterizarán por la presencia de bandas de energía en las longitudes de onda correspondientes a la frecuencia de oscilación plasmónica. Para nanopartículas con geometrías esféricas o cuasiesfércias, se tienen curvas con un solo máximo de absorción; para nanovarillas se tiene dos bandas de absorción plasmónica, correspondientes a la oscilación de electrones en el eje transversal y en el eje longitudinal; para geometrías más complejas, como prismas, se tienen curvas de absorción con formas más elaboradas que las mencionadas (Agabekov, Ivanova, Dlugunovich y Vostchula, 2012, p. 2; Dong, Ha, Binh y Kasbohm, 2012, p. 5; Roldán et al., 2005, p. 215).

En lo referente al efecto del tamaño, para el caso de una nanopartícula de un elemento específico, las bandas de absorción se ven desplazadas hacia longitudes de onda más altas al incrementar las dimensiones de la nanogeometría constituida. Este comportamiento se ejemplifica en la Figura 1.3 que corresponde al caso de NP-Ag cuasi esféricas.



Figura 1.3. Desplazamiento del máximo de absorción en el rango UV-Vis del espectro electromagnético en función del tamaño de nanopartículas de plata cuasi esféricas (Oldenburg, 2014)

En lo que respecta a la influencia del medio de síntesis en el espectro de absorción y la localización, este ha sido un tema estudiado por varios autores que han utilizado varias combinaciones de compuestos químicos para sintetizar nanopartículas. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de algunos estudios de síntesis de NP-Ag en donde se evidencia la influencia del medio de síntesis en la localización del máximo de absorbancia y en los tamaños de las nanopartículas.

Reductor	Estabilizante	Tamaño de Partícula (nm)	Banda de plasmón de superficie (nm)	Matriz de medición
NaBH4 <sup>1</sup>	Polietilenglicol	3,5-35,0	420	Película de PMMA
NaBH4 <sup>2</sup>	Oleilamina	5.6	407	Cloroformo
MaDII4	Olenaninia	5,0	390	Agua
DMF <sup>3</sup>	PVP	1,7	408	- Solución DMF- PVP
		4,0	429	
		7,0	546	
DMF <sup>4</sup>	PMMA	15,0 - 25,0	410	Solución DMF
			450	Película de PMMA
PVA <sup>5</sup>	N/A	10,0 - 20,0	410-420	Película PVA
Glucosa <sup>6</sup>	PVP	<50,0	420	en la solución
Acido	Acido gálico	7,0	410	en solución
		29,0	425	en solución
Sunco		89,0	490	En solución

**Tabla 1.1.** Tamaños de partículas y sus respectivas bandas de plasmón de superficie para distintos sistemas de síntesis de NP-Ag a partir de la reducción de una solución de AgNO<sub>3</sub>

1. (Etemadi, 2012, p. 44,45)

2. (Vodnik, Vukovié y Nedeljkovié, 2009, p. 848)

3. (Chen, Li, Luo, Xiong y Zhang, 2012, pp. 10181,10182)

4. (Singh y Khanna, 2007, p. 371)

5. (Agabekov et al., 2012, p. 2)

6. (Wang, Qiao, Chen, Wang y Ding, 2005, p. 451)

7.- (Martínez, Niño, Martínez, Martínez y Facundo, 2008, p. 1346)

Con relación al ancho del espectro de absorción UV-Vis para NP-Ag, la bibliografía evidencia una fuerte dependencia del ancho del espectro de absorción con el tamaño de las nanopartículas, a medida que estas crecen y adoptan dimensiones mayores, el ancho de las curvas de absorción también lo hace. Este comportamiento también se puede verificar en la Figura 1.3 (Oldenburg , 2014; Martínez et al., 2008, p. 1346)

Adicionalmente, Slistan (2012), demostró teóricamente que para sistemas coloidales de NP-Ag esféricas con distribuciones que tienden a la monodispersidad, el ancho de la banda de absorción correspondiente al plasmón de superficie es un parámetro a partir del cual se puede estimar el tamaño de las nanopartículas en los rangos de 1,5 a 10,0 nm y entre 20,0 y 45,0 nm, sin embargo, existen otros factores que también afectan este parámetro como el índice de refracción del solvente y la concentración de las nanopartículas (p. 29).

#### 1.1.2.2 Dispersión de luz dinámica en nanopartículas metálicas coloidales

El fenómeno de dispersión de luz es el resultado de la interacción de radiación electromagnética con moléculas o partículas que se encuentran en un determinado medio; los campos eléctricos generados por estas partículas constituyen un obstáculo en el camino que recorre la radiación incidente y ocasionan la desviación de su trayectoria. Al incidir un haz de luz en un sistema coloidal de nanovolúmenes metálicos el haz de luz es dispersado en todas direcciones debido a la presencia de los corpúsculos y a partir de esta información se puede determinar su tamaño (Tscharnuter, 2000, p. 5471; Hahn, 2009, p. 1).

La intensidad de luz dispersada variará en función del movimiento continuo y aleatorio de las partículas del coloide. Para un determinado intervalo de tiempo, las partículas pequeñas generarán un mayor número de fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada, que las partículas grandes, ya que las pequeñas tendrán mayor libertad de movimiento. Al colocar un detector en un ángulo determinado, se pueden transformar las señales de intensidad lumínica en datos

del coeficiente de difusión de las partículas coloidales para luego, mediante la ecuación 1.1, conocida como ecuación de Stokes-Einstein, realizar el cálculo del tamaño de las nanopartículas.

$$D_H = \frac{k \times T}{3\pi\eta D} \tag{1.1}$$

Donde:

- D: coeficiente de difusión
- D<sub>H</sub>: diámetro hidráulico asumiendo geometrías totalmente esféricas
- $\eta$ : viscosidad
- T: temperatura del sistema
- k: constante de Bolztman

Como la medición se realiza incidiendo un láser en el sistema coloidal, los resultados también dependerán, además de las variables mencionadas en la ecuación 1.1, del ángulo en el que se sitúe el detector, del índice de refracción del medio dispersante de las nanopartículas y de la longitud de onda del láser incidente. Estas variables están consideradas en los términos involucrados en una correlación matemática mediante la cual se calcula el coeficiente D (Tscharnuter, 2000, p. 5471; Hahn, 2009, p. 1).

Mientras menor sea la cantidad de defectos presentes en las nanopartículas y su geometrías tiendan a ser totalmente esféricas, los diámetros calculados serán muy próximos a los reales, sin embargo, los procesos de estabilización involucrados en la síntesis de NP-Ag afectan directamente al diámetro hidráulico generando ciertas interferencias en la medición, por lo que el resultado puede diferir del tamaño real. Los métodos de estabilización pueden referirse a modificaciones superficiales o a la generación de capas eléctricas alrededor de los nanovolúmenes. Al modificar las estructuras superficiales agregando grupos moleculares voluminosos como cadenas poliméricas, el movimiento se dificulta, dando como resultado cálculos de diámetros mayores a los reales, como se esquematiza en la Figura 1.4 (Shaw, 2013, p. 18).



Figura 1.4. Efecto de la estabilización estérica en el diámetro hidráulico de partículas coloidales (Shaw, 2013, p. 18)

La estabilización electrostática se produce por la presencia de iones en el sistema coloidal, estas especies cargadas se acumulan debido a interacciones eléctricas y generan una doble capa externa alrededor de los volúmenes sintetizados. Al igual que la capa formada por la adición de grupos voluminosos, esta capa también tiene influencia en el diámetro hidráulico y modifica las velocidades de difusión en el sistema, alterando el cálculo del diámetro.

En general, bajas concentraciones de iones generan una capa hidrodinámica extensa que incrementa las velocidades de difusión y por consiguiente el error en el cálculo del diámetro real; por el contrario, una concentración alta de iones (>10 mM), comprime el tamaño de la capa hidrodinámica dando como resultado diámetros más cercanos a los reales como se ejemplifica en la Figura 1.5 (Shaw, 2013, p. 18).



Figura 1.5. Efecto de la adición de iones en el diámetro hidráulico de partículas coloidales (Shaw, 2013, p. 17)

## 1.1.3 PROPIEDADES BACTERICIDAS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA

A diferencia de los medicamentos convencionales, las NP-Ag poseen la capacidad de interactuar directamente a nivel celular con moléculas orgánicas como enzimas, proteínas, ácidos nucleicos, etc., sin la necesidad de modificarlos bioquímicamente, esto evita la generación de resistencia al agente bactericida. Esta propiedad es consecuencia del incremento en su actividad química con respecto al material masivo y de las dimensiones que adoptan durante los procesos de síntesis, las cuales pueden ser del mismo orden de tamaño que las macromoléculas presentes en organismos unicelulares (Ayala, 2010, p. 9).

A pesar de su potencial bactericida, el mecanismo de acción a través del cual las NP-Ag logran eliminar bacterias y hongos sigue siendo aún objeto de estudio ya que no ha sido descifrado en su totalidad, sin embargo, su actividad contra algunos microrganismos ya se ha demostrado en varios estudios. Se ha determinado que actúa tanto contra baterías Gram negativas: *Escherichia coli, Vibrio cholera, Pseudomonas aeruginosa,* como contra bacterias Gram positivas: *Bacillus subtilis, Staphylococcus y Enterococcus faecalis.* Adicionalmente se ha demostrado su acción inhibitoria contra el virus del VIH (Ayala, 2010, pp. 9-13; Sarkar et al., 2007, p. 4423; Monge, 2009, p. 38).

#### 1.1.3.1 Mecanismo de acción de las nanopartículas de plata

En el estudio realizado por Monge (2009), para determinar el mecanismo de acción de NP-Ag sobre bacterias Gram negativas, se demostró que se adhieren a la pared celular de las bacterias, ocasionando una modificación en sus mecanismos de permeabilidad y respiración celular. Adicionalmente, se sugiere la posibilidad de que nanopartículas menores que 10 nm logren ingresar dentro de las células interactuando y dañando compuestos que posean grupos funcionales azufrados o que contengan átomos de fósforo, lo que afectaría el normal desarrollo de las bacterias. Para el caso específico de la bacteria *Escherichia coli,* 

las NP-Ag menores que 10 nm estarían en la capacidad de desestabilizar su membrana externa mermando el nivel de ATP intracelular. Finalmente, Monge propone que el efecto de las nanopartículas es potenciado por la liberación de iones Ag<sup>+</sup>, cuya actividad bactericida ya ha sido ampliamente comprobada en el campo de la medicina (p. 38). Estas conclusiones coinciden con lo descrito por Prabhu y Poulose (2012), donde se proponen comportamientos similares para explicar el efecto bactericida de las NP-Ag (pp. 2,3). La mayoría de estudios coinciden en ciertos aspectos fundamentales sobre el desempeño de las NP-Ag como agentes microbicidas. En la Figura 1.6 se presenta un resumen de las principales hipótesis planteadas al respecto.



Figura 1.6. Esquematización del efecto bactericida de NP-Ag (Álvarez, 2013)

La capacidad inhibitoria de las nanopartículas difiere según el tipo de microorganismo atacado. Se ha observado que para bacterias Gram negativas se requiere una mayor concentración de nanopartículas que para las Gram positivas, sin embargo, el efecto bactericida es más eficiente para las negativas. En algunas bacterias se pueden obtener reducciones mayores que el 50 % tras el primer contacto y la inhibición total se logra tras el contacto continuo durante un periodo de tiempo determinado, el mismo que depende de la concentración de nanopartículas y de la naturaleza de la bacteria (Ayala, 2010, pp. 68-72).

#### 1.1.3.2 Actividad bactericida de nanopartículas dentro de matrices poliméricas

Debido al alto potencial de las nanopartículas para eliminar de forma eficiente algunos tipos de bacterias, el campo de la ciencia de materiales se ha enfocado en la elaboración de nanocompuestos utilizando matrices poliméricas, debido a sus excelentes capacidades para actuar como portadores de nanopartículas. Estos estudios han corroborado que las propiedades bactericidas de los nanovolúmenes se mantienen a pesar de encontrarse encapsuladas dentro de sus respectivas matrices (Vodnik et al., 2009, p. 847).

El estudio del efecto bactericida de nanocompuestos poliméricos de plata es amplio, por ejemplo, Saleh, El-Hadedy, Meligi y Afify (2013), realizaron un estudio sobre la elaboración de films nanocompuestos de PVA/NP-Ag mediante simple adición de las nanopartículas a la matriz polimérica disuelta en agua (p. 159), mientras que Shanmugam, Viswanathan y Varadarajan (2006), estudiaron el comportamiento bacteriológico de compuestos con NP-Ag incorporadas en una matriz orgánica/inorgánica a partir de PVP y óxido de sílice (p. 52).

Se han llevado a cabo exitosamente varios estudios que involucran la adición de nanopartículas a PMMA. Akhavan, Sheikh y Beteshobabrud (2010), realizaron la incorporación de NP-Ag en una matriz de PMMA utilizando radiaciones ionizantes como iniciadores para la síntesis del nanocompuesto (p. 81). Bahador, Pourakbari, Ghorbanzadeh, Ohadian y Sodagar (2014), investigaron la capacidad bactericida de *biofilms* de PMMA dopados con nanopartículas de plata sintetizadas *in situ*, para lo cual utilizaron bacterias bucales que producen formacion de caries y placa dental (p. 1590).

Todos los estudios citados en esta sección respaldan el efecto bactericida de las nanopartículas contra una gran variedad de bacterias tanto gram positivas como gram negativas. Este efecto ha sido principalmente estudiado contra las bacterias *Escherichia coli* por su relativa facilidad de manipulación y se han obtenido porcentajes de inhibición que van de 75 % hasta 100 %, dependiendo del nanocompuesto y el tiempo de contacto.

#### **1.2 POLIMETILMETACRILATO**

El PMMA es un termoplástico elaborado a partir de la polimerización vía radicales libres del metil metacrilato (MMA). Posee un alto módulo de Young y una alta resistencia mecánica, sin embargo, no es recomendable para trabajos que requieran múltiples cargas dinámicas. En lo que respecta a su estabilidad química, el PMMA es estable frente a una amplia gama de compuestos químicos orgánicos, pero se disuelve al entrar en contacto con compuestos clorados y con grupos aromáticos. Presenta también una buena resistencia a la exposición ambiental externa, y sus propiedades ópticas de trasparencia superan al vidrio y a otros materiales poliméricos ya que deja pasar un porcentaje mayor al 93% del espectro de luz visible (Koleva, 2008, pp. 1-4; Brydson, 2000, p.411 )

El PMMA puede ser manufacturado por extrusión, inyección, termo-formado o *casting*, lo que permite obtener una gran variedad de formas y aplicaciones, entre las cuales se encuentra la manufactura de todo tipo de lentes, acabados para el sector de la construcción, carcasas de iluminarias, material para la oficina, muebles y juguetes. El método de manufactura depende del índice de fluidez del material (Koleva, 2008, p. 4). En la Tabla 1.2 se hace un resumen de las típicas características de este material.

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad	$(g/cm^3)$	1,15 – 1,19
Calor específico	(J/ °C kg)	1 400 - 1 500
Dureza Rockwell M.		63-97
Elongación la ruptura	(%)	1 - 30
Constante dieléctrica		2,8 - 4
Temperatura de fusión	(°C)	130
Temperatura de transición vitrea	(°C)	100 -105
Transmisión de luz visible	(%)	80 - 93
Índice de refracción		1,49-1,48

Tabla 1.2. Propiedades típicas del PMMA

(Koleva, 2008, p.2)

## 1.3 PROCESOS DE OBTENCIÓN E INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

#### 1.3.1 PROCESOS FÍSICOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Los procesos físicos para la obtención de NP-Ag se basan en la obtención de nanopartículas a partir de un sustrato de plata *bulk*, por lo que también se los llama métodos *top-down*. Lo métodos más aplicados son evaporación en hornos con atmósfera presurizada o ablación láser. La formación de las nanopartículas se lleva a cabo mediante la condensación de la nube atómica generada por la evaporación, la cual forma focos iniciales de crecimiento que incrementan su tamaño a medida que se adhieren nuevos átomos. Mediante estos métodos se pueden obtener nanopartículas de tamaños pequeños en altas concentraciones, sin embargo su aplicación requiere de equipos diseñados con tecnologías que no se encuentran con facilidad en el mercado nacional actual e involucran elevados costos de adquisición en el mercado internacional. La mayor ventaja que presentan los métodos físicos es que no requieren de la manipulación de reactivos químicos (Abou El-Nour et al., 2010, p. 137; Slistan, 2012, p. 37; Wang et al., 2005, p. 450; Poole y Owens, 2007, p. 81,82).

#### 1.3.2 PROCESOS QUÍMICOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

La obtención de nanopartículas por métodos químicos se basa en la reducción de compuestos metálicos en soluciones acuosas u orgánicas. Los compuestos metálicos contribuyen con iones que al reducirse aportan con los átomos necesarios para formar los núcleos de desarrollo; posteriormente, estos núcleos entran en una fase de crecimiento por dos mecanismos, la agregación de átomos individuales y/o la aglomeración de otros cúmulos de átomos ya formados. Debido a que en estos métodos se parte de átomos para formar las nanogeometrías se los llama *buttom-up*. La obtención de distribuciones uniformes de tamaños y formas es más difícil con relación a los métodos físicos, ya que al utilizar
reacciones químicas, estos procesos son más susceptibles a factores como temperatura, concentraciones, tipo de reactivos, etc., y cada uno de estos parámetros posee una determinada influencia en las características finales de las nanopartículas (Abou El-Nour et al., 2010, p.137; Slistan, 2012, p. 37)

A pesar de las investigaciones llevadas a cabo sobre la síntesis de nanopartículas de plata, aún no se ha establecido con certeza el mecanismo físico-químico de formación. Debido a este desconocimiento la mayoría de estudios se basan en métodos de prueba y error para encontrar condiciones adecuadas para su formación, en consecuencia, este proyecto plantea una metodología basada en esta premisa. Desde una perspectiva general, se han identificado cuatro etapas fundamentales en la síntesis de nanomateriales vía métodos químicos, estas etapas son, reducción, nucleación, crecimiento y estabilización (Abou El-Nour et al., 2010, pp. 137,138; Slistan, 2012, p. 37).

#### 1.3.2.1 Etapa de reducción

Como se mencionó en la sección 1.1.2, al utilizar métodos químicos, los átomos de construcción resultan de la reducción de iones procedentes de precursores metálicos, principalmente de sales metálicas que se disocian en solución. Mediante la reducción de estas sustancias se puede conseguir manipular el tamaño de las nanopartículas, más no la forma de las mismas, ya que no existe control en el proceso de agregación de átomos por ser este aleatorio. Para poder realizar el control de forma y tamaño se utilizan precursores organometálicos en reacciones orgánicas controladas. Estos mecanismos permiten manipular selectivamente la adición individual de átomos para formar estructuras determinadas durante el proceso de síntesis, en función de la afinidad electroquímica de ciertos grupos funcionales. En la mayoría de casos se realiza la síntesis de NP-Ag utilizando nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) como donador de átomos, por lo que existe una amplia bibliografía sobre su uso para este fin. En otros casos se han usado también compuestos organometálicos con resultados favorables (Monge, 2009, p. 34).

En lo que respecta a los agentes reductores empleados, se ha probado una gran cantidad de sustancias que varían entre orgánicas e inorgánicas, entre las cuales las más empleadas han sido, alcoholes, monosacáridos, aldehídos, N,N dimetilformamida y borohidruro de sodio. Este último genera los mejores resultados en cuanto a tamaños y formas uniformes (Monge, 2009, p. 37).

En la mayor parte de la bibliografía se da especial énfasis al uso de borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) como agente reductor para la síntesis de NP-Ag, este permite obtener NP-Ag en el orden de 1 - 20 nm y distribuciones aproximadamente monodispersas en medios acuosos, constituyéndose como el reductor con el que se obtienen los menores tamaños (Rodríguez, 2007, p 105). Según Solomon, Bahadory, Jeyarajasingam, Rutkowsky y Boritz (2007), la reducción de los iones de plata se lleva a cabo según la siguiente reacción química (p. 322):

$$AgNO_3 + NaBH_4 \to Ag + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}B_2H_6 + NaNO_3$$
 [1.2]

Con respecto a la síntesis de nanopartículas de plata con reductores orgánicos, las sustancias más utilizadas son alcoholes y polioles, sin embargo, el uso de N,N dimetilformamida (DMF) como agente reductor y especialmente como medio de síntesis para todo el proceso de obtención de NP-Ag es de gran interés para el desarrollo del presente proyecto. La compatibilidad que presenta con las sales metálicas y con polímeros con grupos polares como el PMMA y el poliestireno (PS), facilita realizar el proceso de incorporación de las nanoestructuras en las matrices poliméricas mencionadas (Pastoriza y Liz , 2000, p. 83)

La actividad reductora de la DMF al ponerla en contacto con el nitrato de plata para realizar la síntesis de NP-Ag ha sido comprobada en varios estudios. Uno de estos, el realizado por Pastoriza y Liz (2000), sugiere que el mecanismo por el cual se reducen las sales de plata en este medio está determinado por la siguiente reacción química:

$$(CH_3)_2NCOH + 2Ag^+ + H_2O \rightarrow 2Ag^0 + (CH_3)_2NCOOH + 2H^+$$
 [1.3]

Pastoriza y Liz (2000), establecieron que el proceso de síntesis de NP-Ag en DMF se ve influenciado por las concentraciones de reactivos, el tiempo de reacción, la exposición a la luz y la temperatura. Concentraciones pequeñas de precursor metálico y tiempos cortos de maduración dan como resultado distribuciones monodispersas y partículas pequeñas, mientras que altas concentraciones del precursor y tiempos de maduración largos dan como resultado aglomerados de mayor tamaño y dispersidad de tamaños.. En cuanto a la influencia de la temperatura, el estudio demuestra que la síntesis llevada a cabo a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno, genera nanopartículas estables en forma y con tamaños menores que 50 nm; el incremento de temperatura favorece la obtención de partículas más pequeñas (pp. 83-87). En el mismo estudio de Pastoriza y Liz (2000), se indica que la síntesis de las nanopartículas en superficies de vidrio, utilizando DMF como agente reductor, genera un desplazamiento de la nanoplata hacia estas superficies como consecuencia de las interacciones electrostáticas entre partículas que han adsorbido el exceso de iones Ag<sup>+</sup>, cargándose positivamente, y la superficie negativa del SiO<sub>2</sub> (p. 84).

#### 1.3.2.2 Etapa de nucleación

La nucleación es el proceso mediante el cual se forman núcleos de crecimiento de nanopartículas a causa del choque entre dos o más átomos, en el caso de este estudio, átomos de plata. Desde el punto de vista energético, este proceso implica dos procesos termodinámicos contradictorios, por un lado, una disminución de la energía de Gibbs debido a la formación de una fase sólida en una solución sobresaturada, y por el otro un aumento en la energía superficial del sistema. La disminución de la energía libre de Gibbs por volumen de sólido formado ( $\Delta G_v$ ) puede ser expresada según la ecuación 1.4 (Slistan, 2012, pp. 39,40; Viudez, 2011, p. 7,8; Ramsden, 2009, pp. 47,50).

$$\Delta G_{\nu} = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{C}{Co}$$
<sup>[1.4]</sup>

18

Donde:

k: constante de Boltzman

T: temperatura del sistema

Ω: volumen atómico

C: concentración del soluto

Co: concentración de saturación soluto

De esta ecuación se deduce que el proceso de nucleación se da espontáneamente ( $\Delta G_v < 0$ ), al superar la concentración de saturación del soluto, es decir C > Co. La disminución de energía total ( $\Delta U_v$ ), asumiendo que las partículas formadas tengan geometría esférica es

$$\Delta \mathcal{U}_{\nu} = \Delta G_{\nu} \, \frac{4}{3} \pi r^3 \tag{1.5}$$

Por el otro lado tenemos el incremento de la energía superficial del sistema está dado según la ecuación

$$\Delta \mathcal{U}_s = \gamma 4\pi r^2 \tag{1.6}$$

Donde

 $\gamma$ : tensión superficial

#### r: radio esfera asumida

Al sumar gráficamente el efecto de los dos fenómenos energéticos mencioandos, la disminución de energía de Gibbs por la formación de la fase sólida y el aumento de la energía de Gibbs por la formación de superficie, obtenemos una curva como la descrita en la Figura 1.7, donde se esquematiza en color verde el requerimiento energético total del sistema, expresado como energía de Gibbs en función del radio de las nanopartículas formadas en el proceso de síntesis, asumiendo que su geometría corresponde a esferas perfectas de radio r y existe una monodispersidad total (Viudez, 2011, p. 7,8).



Figura 1.7. Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de las nanopartículas sintetizadas (Viudez, 2011, p. 8)

Se puede observar que la etapa inicial de formación de nanopartículas implica altas energías de activación, la cuales están asociadas a varios factores como la unión de átomos que formarán el cúmulo inicial, su posterior organización en estructuras intermedias inestables y finalmente su empaquetamiento en una estructura sustentable en el tiempo con un tamaño crítico (r\*), a partir de la cual el crecimiento del nanovolumen es termodinámicamente favorable. El tamaño crítico (r\*) varía en función de las condiciones del sistema (Slistan, 2012, pp. 39,40).

En el estudio llevado a cabo por Slistan (2012), sobre la formación de nanopartículas de plata se indica que la estabilidad de los núcleos de formación se encuentra relacionada con la energía térmica del medio de síntesis, la cual debe ser inferior a la energía de enlace del cúmulo, de lo contrario las partículas dentro de la solución podrían poseer la suficiente energía cinética para deshacer los cúmulos iniciales al impactarlos. Como resultado se da una disminución en la concentración de nanopartículas formadas en el sistema y un aumento en la distribución de tamaños. Adicionalmente, se menciona que la formación de NP-Ag

es un proceso exotérmico, sin embargo, la cantidad de calor liberada para sistemas con concentraciones de nitrato de plata entre 10<sup>-2</sup> M y 10<sup>-4</sup> M no resulta significativa. Slistan concluye que en cualquier proceso de síntesis llevado a cabo a temperatura ambiente (<30 °C) no existe riesgo de división de cúmulos de formación ni de redisolución de los núcleos de crecimiento (pp. 40-44).

Por otra parte, las condiciones de iluminación durante la síntesis de las nanopartículas también juegan un papel significativo debido a la contribución energética que puede obtenerse de la radicación solar. Según cálculos teóricos, el impacto de fotones de luz podrían desestabilizar los núcleos al intercambiar energía con ellos y llevarlos hasta el límite de su estado vibracional. Se ha determinado que un fotón de luz visible podría desestabilizar un cúmulo de hasta tres átomos, a partir de este valor, los cúmulos no se verían significativamente alterados. Slistan determinó teóricamente que para cualquier síntesis de NP-Ag llevada a cabo en condiciones ambientales y con iluminación natural, el tamaño crítico de los núcleos de formación sería de cuatro átomos. Bajo estas condiciones los cúmulos resultan estables (Slistan, 2012, pp. 40-44).

#### 1.3.2.3 Etapa de crecimiento

El crecimiento de nanopartículas de plata, es consecuencia de un proceso de coalescencia entre los núcleos formados y otros volúmenes que pueden ser:

- Átomos libres: son átomos proceden de la previa etapa de reducción de la sal metálica o de la disolución de núcleos que no alcanzaron el tamaño crítico (r\*). Estos se adhieren a los cúmulos ya formados y ocasionan un aumento progresivo de su tamaño. En este tipo de crecimiento la concentración de nanopartículas en el sistema coloidal permanece constante.
- Cúmulos de átomos: las nanopartículas también pueden crecer debido al choque de cúmulos ya formados y estables que se generaron

tempranamente en la fase de crecimiento. Este tipo de crecimiento supone una disminución en la concentración de nanopartículas y puede ocasionar un crecimiento heterogéneo de las mismas (Slistan, 2012, p. 45; Polte, Tuaev, Wuithschick, Fischer, Thuenemann, Rademann y Kraehnert, 2012, pp. 5792-5797).

Cualquiera que sea el mecanismo de coalescencia, existen dos fenómenos físicos que controlan la fase de crecimiento e influyen directamente en la distribución de tamaños que adopten las nanopartículas. El primero corresponde al proceso de difusión de especies, átomos individuales o cúmulos de átomos, desde el seno de la solución hasta la superficie de los núcleos de formación.

El segundo corresponde al proceso de adsorción de estas especies en la superficie de los núcleos de formación, lo que genera el aumento paulatino de tamaño. Se tiene un proceso de difusión controlante cuando la concentración del soluto cae rápidamente por debajo de la requerida para que haya nucleación, en consecuencia el proceso de nucleación se detiene y las especies entran a una fase netamente de crecimiento, favoreciendo la obtención de distribuciones monodispersas. También se tiene difusión controlante cuando se dificulta el traslado de las especies de crecimiento en el seno de la solución, efecto que puede ser conseguido aumentando la viscosidad del medio (Viudez, 2011, p 12).

En contraposición al primer mecanismo de control, se tiene un proceso de adsorción controlante cuando la difusión ocurre rápidamente, en consecuencia, el factor que determina el crecimiento de las nanopartículas es la velocidad con las que estas pasan a formar parte de los cúmulos de crecimiento. Cuando se tiene este caso, el crecimiento se puede dar por formación de monocapas, en donde la partícula necesariamente completa una capa antes de formar otra, o por policapas, en donde las partículas llegan tan rápido a la superficie que el núcleo crece de forma independiente de la terminación de una capa. El mecanismo de monocapas no favorece el crecimiento de partículas monodispersas, mientras que el de policapas si lo hace (Viudez, 2011, pp.12-14).

Algunos autores sugieren que la obtención de concentraciones altas de nanopartículas, con tamaños pequeños y distribuciones monodispersas están relacionados con un proceso de nucleación rápido y simultáneo, cuya etapa de crecimiento esté controlada por la difusión de las especies de crecimiento (Slistan, 2012, p. 49; Viudez, 2011, p. 10).

#### 1.3.2.4 Etapa de estabilización

La estabilización de las nanopartículas es la última etapa dentro del proceso de síntesis y permite tener un control sobre el tamaño, y en algunos casos, sobre la forma de las partículas sintetizadas. Adicionalmente, puede utilizarse para restringir su actividad química, hacerlas selectivas a ciertas estructuras o modificar su solubilidad en medios específicos (Rodríguez, 2007, p. 33). Las técnicas por los cuales se logra la estabilización de nanopartículas metálicas se esquematizan en la Figura 1.8 y pueden ser de dos tipos:



**Figura 1.8.** Estabilización de nanopartículas metálicas mediante el método de estabilización electrostática (izquierda) y estabilización estérica (derecha) (Rodríguez, 2007, p. 33)

Estabilización electrostática: se debe a la incorporación de especies iónicas en el sistema de síntesis, las cuales producen la formación de capas eléctricas alrededor de las nanopartículas y generan fuerzas de repulsión electrostáticas entre estas, impidiendo su agregación. La fuerza de repulsión y las características de estas capas dependen del medio de formación de las nanopartículas y de las sales metálicas involucradas en la síntesis (Abou El-Nour et al., 2010, p. 136; Monge, 2009, p. 35; Roldán, Troiani, Granada, De Sanctis y Pellegri, 2008, p. 166; Rodríguez, 2007, pp. 31-34; Salager, 2007, pp. 12-14)

Estabilización estérica: se debe a la incorporación de grupos funcionales en las superficies de las nanopartículas, generalmente se usan compuestos de cadenas alquílicas largas o grupos orgánicos voluminosos. Las modificaciones superficiales dificultan la difusión de los cúmulos y establecen una barrera física para la adición de nuevas partículas a las ya estructuradas, sin embargo, es conveniente utilizar estos métodos cuando los mecanismos de control de crecimiento son por difusión, de lo contrario se podría favorecer al obtención de sistemas polidispersos. Las sustancias más utilizadas para realizar la pasivación de las superficies son tioles, carboxilatos, aminas y polímeros (Abou El-Nour et al., 2010, p. 136; Monge, 2009, p. 35; Roldán et al., 2008, p. 166; Rodríguez, 2007, pp. 31-34; Kraynov y Müller, 2011, pp. 241,242).

Solomon et al. (2007), indican que al utilizar nitrato de plata en medio acuoso en conjunto con borohidruro de sodio como agente reductor, los iones borohidruro aportan a la estabilidad de las nanopartículas formando una capa eléctrica con los iones borohidruro en exceso alrededor de las mismas. Esta capa impide los fenómenos de agregación como consecuencia de las fuerzas de repulsión que se generan entre los nanovolúmenes, sin embargo, una cantidad excesiva de borohidruro de sodio podría incrementar la fuerza iónica del medio favoreciendo el proceso de agregación (p. 324).

Esta teoría concuerda con lo descrito por Monge (2009), quien sugiere que para las reacciones que involucran sales de plata y boro hidruro de sodio, en medios con baja energía iónica, las condiciones termodinámicas permiten obtener soluciones coloidales acuosas o alcohólicas sin necesidad de estabilizantes estéricos, como resultado de la formación de capas eléctricas que inhiben el proceso de agregación (p. 34). En medios orgánicos donde se tienen bajas polaridades la estabilización electrostática de las nanopartículas no resulta totalmente eficiente ya que las especies con carga generan fuerzas de atracción mucho más intensas que en medios polares

Existe una gran variedad de agentes que han sido estudiados como estabilizadores de nanopartículas metálicas como dendrímeros, polímeros y compuestos organometálicos, sin embargo, los más reportados en bibliografía para el caso de NP-Ag son los estabilizantes poliméricos, principalmente los solubles en medios acuosos como el polivinil alcohol (PVA) o la polivinilpirrolidona (PVP) (Monge, 2009, p. 36).

Wang et al. (2005), verificaron la actividad de la PVP como estabilizador de NP-Ag concluyendo que mientras mayor es la relación másica PVP/AgNO<sub>3</sub> se logra una mejor dispersión y estabilización de las nanopartículas. También se observó que la adición de PVP tiene cierta influencia en el proceso de reducción del nitrato de plata ayudando a la generación de átomos Ag<sup>0</sup> (p. 451)

Sobre el mecanismo a través del cual se logra la estabilización al utilizar PVP, Wang et al., plantean que para partículas pequeñas, de tamaños menores o iguales a 50 nm, las barreras estéricas en el medio no son significativas, por lo que las nanopartículas tienden a coordinarse de preferencia con el átomo de nitrógeno (N) que forma parte de la cadena cíclica presente en la PVP, tal como se esquematiza en la Figura 1.9.

Mientras el tamaño de las partículas aumenta, la formación del enlace con el átomo de nitrógeno se torna más difícil, por lo que las nanopartículas se unen, de forma paralela a la coordinación con el nitrógeno, con el átomo de oxígeno (O), que se encuentra fuera del grupo cíclico, por lo que presenta una mayor libertad para formar cualquier enlace. Este comportamiento se ejemplifica en la Figura 1.10 (pp. 451,452).



Figura 1.9. Coordinación de NP-Ag de tamaños menores que 50 nm con el átomo de nitrógeno (Wang et al., 2005, p. 452)



Figura 1.10. Coordinación de NP-Ag de tamaños mayores que 50 nm con el átomo de oxígeno (Wang et al., 2005, p. 452)

Otro agente polimérico utilizado como estabilizador de nanopartículas metálicas, reportado en bibliografía principalmente para medios no polares, es el polimetilmetacrilato (PMMA). Vodnik et al. (2009), realizaron un estudio sobre el mecanismo de estabilización para este tipo de sistemas concluyendo que las NP-Ag no forman uniones de naturaleza química con el PMMA cuando su incorporación se da mediante la disolución de la matriz previamente elaborada. Para estos casos las nanopartículas se mantienen incorporadas al polímero mediante interacciones electrostáticas débiles, principalmente con los grupos carboxilato, que serían el lugar de preferencia para formar interacciones debido a su polaridad (p. 849).

Por otro lado, Singh y Khanna (2007) proponen que durante la formación del nanocomposite polimerizando la matriz en presencia de las nanopartículas, sí se producirían interacciones de naturaleza química entre las nanopartículas o los iones Ag<sup>+</sup> y los iones acrilato del PMMA, como se esquematiza en la Figura 1.11. De forma adicional, estas uniones conformarían puntos de partida para que se den los posteriores procesos de nucleación y crecimiento durante la síntesis de nanopartículas (pp. 368,370)



Figura 1.11. Coordinación de NP-Ag en la matriz polimérica de PMMA (Singh y Khanna, 2007, p. 369)

### 1.3.3 PROCESOS DE INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS

La combinación de una nanoestructura con una matriz polimérica puede tener un efecto significativo en sus propiedades ópticas, térmicas, eléctricas, bacteriológicas, entre otras, en función del tipo de nanopartícula que se añada. Particularmente, la agregación de NP-Ag en materiales plásticos ha generado un gran interés debido a la relativa facilidad de su incorporación y sus potenciales aplicaciones en el campo de la medicina. (Etemadi, 2012, p. 22; Sarkar et al., 2007, p. 4419; Singh y Khanna, 2007, p. 367; Vodnik et al., 2009, p. 847)

La alta solubilidad en medios acuosos de los reactivos utilizados en la síntesis de NP-Ag hace sencilla su incorporación en polímeros solubles en agua, como es el caso del polivinil alcohol (PVA) y PVP, sin embargo, su incorporación en matrices hidrófobas resulta un procedimiento más complejo y requiere en la mayoría de casos una modificación superficial de las nanopartículas para lograr introducirlas en estos medios (Etemadi, 2012, p. 22; Saleh et al., 2013, p.152; Shameli, Ahmad, Yunus, Ibrahim,Rahman,Jokar y Darroudi, 2010, p. 573).

Se han realizado varios estudios utilizando distintos métodos para lograr el encapsulamiento de los nanovolúmenes mencionados en matrices plásticas. En función de la fase en que se realiza la adición de las NP-Ag a la matriz polimérica hidrófoba, los mismos que se pueden clasificar dentro de tres grupos que abarcan la mayoría de técnicas consultadas:

#### 1.3.3.1 Síntesis de las nanopartículas en el seno de la matriz polimérica preelaborada

Este método es muy utilizado para la preparación de películas nanocompuestas. La síntesis de nanopartículas se realiza mediante la reducción de una sal metálica en presencia del polímero disuelto en un solvente adecuado. Este método da lugar a la formación del nanocompuesto en un solo paso, sin embargo, se requiere que la matriz sea previamente polimerizada por separado (Agabekov et al., 2012, p. 1,2)

Las condiciones en las que se realice la síntesis de Np-Ag y las concentraciones de los reactivos utilizados, tienen una gran repercusión en las características geométricas finales de las nanopartículas, mientras que las condiciones de eliminación del solvente condicionan las características finales de la película plástica. El control en las características del producto final resulta complejo como consecuencia de las interacciones que se dan durante todo el proceso químico (Chen et al., 2012, pp. 10181-10183; Etemadi, 2012, p. 22; Singh y Khanna, 2007, pp. 368-371).

# 1.3.3.2 Adición de nanopartículas pre-elaboradas durante la síntesis de la matriz polimérica

La síntesis del nanocompuesto se logra en dos pasos, el primero corresponde a la elaboración de nanopartículas estables, el segundo corresponde a su incorporación en el proceso de polimerización de la matriz. En este método se tiene mayor control sobre las características de las nanopartículas que sobre las características del nanocompuesto. Debido a la estabilización previa que reciben las nanopartículas, al realizar su incorporación a la matriz plástica los tamaños permanecen constantes (Soriano-Corral, Morales y Acuña, 2011, pp. 116,123). Este será el método aplicado en este proyecto. El principal inconveniente que presenta este tipo de procedimiento es la interferencia de las nanopartículas en la cinética de polimerización, lo cual ocasiona una disminución significativa en los porcentajes de conversión del monómero y, por lo tanto, las características mecánicas del polímero sintetizado pueden variar en comparación al material virgen. (Etemadi, 2012, p. 22; Soriano-Corral et al., 2011, pp. 116,123)

### 1.3.3.3 Adición de nanopartículas pre-elaboradas a la matriz polimérica preelaborada

Este método permite controlar las características de las nanopartículas y del polímero debido a que la elaboración de los dos elementos se realiza por separado, eliminando los problemas de interferencias. Este es uno de los mecanismos más utilizados y estudiados para lograr la incorporación de nanopartículas en matrices hidrófobas. La agregación de las nanopartículas procede mediante la disolución de la matriz polimérica en un solvente adecuado y la adición de las nanopartículas sintetizadas y estabilizadas previamente. Como paso final para la obtención del nanocompuesto, se realiza la evaporación del solvente bajo condiciones controladas. También se puede lograr la incorporación fundiendo el polímero granulado o pulverizado en presencia de las nanopartículas estabilizadas (Etemadi, 2012, pp. 22,50; Vodnik et al., 2009, p. 848)

### 1.3.4 INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN POLIMETILMETACRILATO

La elaboración de nanocompuestos de PMMA/NP-Ag se realiza comúnmente por adición de nanopartículas previamente elaboradas a una matriz de PMMA también sintetizada con anterioridad. La matriz se disuelve utilizado cloroformo, tetrahidrofurano (THF), DMF o una mezcla de estos para formar el nanocompuesto. Según Chen et al. (2012), mediante este método es difícil obtener una distribución homogénea de nanopartículas debido a la tendencia a formar aglomerados y a la alta viscosidad del PMMA que impide la dispersión adecuada de los nanovolúmenes (p. 10180).

Por el contrario, Vodnik et al. (2009), en su estudio sobre la incorporación de NP-Ag estabilizadas, modificadas con oleilamina y dispersadas en PMMA disuelto en cloroformo, demostró que cuando se disuelve la matriz se obtiene una buena distribución de las NP-Ag y estas no alteran su tamaño inicial. Para demostrar este comportamiento se realizó la síntesis de las NP-Ag en agua y posteriormente se las transportó desde la fase acuosa al medio orgánico (cloroformo) utilizando oleilamina y se logró estabilizar las nanopartículas impidiendo que estas modifiquen su tamaño en los posteriores procesos de formación del nanocompuesto (pp. 848,849).

Chen et al. (2012), realizaron un estudio sobre la síntesis *in situ* de PMMA/NP-Ag, utilizando como solvente y como agente reductor DMF. En este caso, las NP-Ag fueron estabilizadas con PVP, la polimerización fue llevada a cabo a 156 °C con reflujo y se obtuvieron partículas no esféricas con tamaños entre 1,7 nm y 7,0 nm. Se observó una fuerte dependencia del tamaño con el tiempo de reacción. Tiempos cortos de maduración generaron los menores tamaños, distribuciones más estrechas y formas más esféricas. Chen atribuye la geometría de las nanopartículas a la estabilización con PVP, que durante el crecimiento de los núcleos promueve la formación de geometrías distintas a la esférica (pp. 10181,10182)

En lo que respecta a la caracterización de nanocompuestos de PMMA, se demostró que al incorporar NP-Ag en esta matriz plástica, se genera un desplazamiento del máximo plasmónico de absorbancia hacia la región del infrarrojo debido al incremento de la constante dieléctrica del medio de dispersión. La banda plasmónica de absorción de NP-Ag con un tamaño promedio de 6,5 nm, se desplaza 20 nm del típico situado aproximadamente en 400 nm, al cambiar de medio acuoso a una mezcla cloroformo/PMMA, (Vodnik et al., 2009, pp. 848,849).

Este fenómeno también fue observado por Singh y Khanna (2007), quienes al incorporar NP-Ag en PMMA, evidencian un desplazamiento del máximo de absorbancia de aproximadamente 25 nm con respecto a las NP-Ag en DMF/PMMA. Las características de las películas de PMMA/NP-Ag obtenidas presentan diferentes propiedades dependiendo de los métodos utilizados y las condiciones de síntesis (p. 369).

En lo que respecta al efecto bactericida de los nanocompuestos PMMA/NP-Ag, existen algunos documentos que respaldan el efecto bactericida de nanocompuestos elaborados a partir de PMMA/NP-Ag. Betancourt, Paredes, Mata, Cabrera Y Puente (2011) estudiaron la capacidad bactericida utilizando *Escherichia coli* y *S. Aureus;* a partir de la metodología de halos de inhibición obtuvieron como resultado un porcentaje de inhibición bacteriana de 45 % y 39 %, respectivamente para cada bacteria (p. 671).

De igual forma, Akhavan et al. (2010), realizaron un experiemnto a partir del cual obtuvieron una película bactericida incidiendo radiación  $\gamma$  en una solución de AgNO<sub>3</sub> y metilmetacrilato (MMA). Los resultados obtenidos demuestran que la película fabricada impide totalmente el crecimiento bacteriano sobre su superficie (p.83). Kong y Jang, (2008), elaboraron una fibra a partir de PMMA/NP-Ag con tamaños de partícula menores que 20 nm y en su estudio concluyen que las NP-Ag presentan mayor actividad bactericida que los iones de plata, con la ventaja adicional de requerir una menor concentración. Con el método de halos de inhibición Hyeyoung obtuvo una zona de inhibición de 45 mm para *Escherichia coli* con el nanocomposite Ag/PVA/PMMA (pp. 2053-2056).

#### **2 PARTE EXPERIMENTAL**

# 2.1 EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL BOROHIDRURO DE SODIO Y LA POLIVINILPIRROLIDONA EN LA SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA

## 2.1.1 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA POLIVINILPIRROLIDONA EN LA ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Para determinar el efecto de la concentración de estabilizante en la concentración de NP-Ag se decidió elaborar un diseño experimental de un factor categórico con 5 niveles experimentales de concentración entre 0 y 20 % en peso de PVP. Se establecieron estos límites en función de pruebas preliminares donde se determinó que la concentración máxima de solubilidad, en DMF, para la PVP utilizada, corresponde a 20 % en peso a temperatura ambiente. Los incrementos en la variable de diseño se establecieron para obtener información principalmente de las concentraciones menores que 10 % en peso de PVP, por lo que los intervalos son más pequeños en este rango. La variable de salida fue la absorbancia UV-Vis del máximo plasmónico del coloide de NP-Ag estabilizadas.

Para todos los niveles experimentales se elaboraron 20 mL de solución de PVP. La información de los niveles utilizados se detalla en la Tabla 2.2.

Muestra #	Volumen final de solución (mL)	Concentración de PVP (%)
1		0
2		1
3	20	5
4		10
5		20

**Tabla 2.1.** Concentración en peso de PVP para cada nivel experimental utilizado para la evaluación del efecto estabilizador de NP-Ag

Para la elaboración de las soluciones de estabilizante se pesó PVP 40 000 Mw, se vertió el material en un vaso de precipitación junto con la cantidad correspondiente de DMF para alcanzar la concentración deseada y se mezcló el contenido con ayuda de un agitador magnético hasta disolver completamente el estabilizante. El recipiente se selló herméticamente con papel cera para evitar cualquier tipo de evaporación del solvente y se guardó hasta su uso.

A continuación se procedió a preparar las soluciones de reductor y precursor metálico. Con base en la metodología consultada en bibliografía, se utilizó nitrato de plata como donador de iones y borohidruro de sodio como agente reductor de los mismos. Se utilizaron soluciones 1 mM de nitrato de plata y 2 mM de borohidruro de sodio, tal como sugiere Solomon (2009, p. 323). Se empleó DMF como solvente de las dos sales y medio de síntesis de las NP-Ag. Para elaborar cada una de estas soluciones se pesaron en una balanza analítica el nitrato de plata y el borohidruro de sodio para luego verterlos por medio de un embudo en matraces de 100 mL. Es importante asegurar que no quede material sólido adherido al embudo ya cualquier pérdida puede resultar significativa. Posteriormente, se procedió a aforar el volumen del recipiente. Los envases fueron tapados y resguardados de la luz solar.

Para la elaboración de las NP-Ag se esperaron 30 minutos a partir de la elaboración de la solución de nitrato de plata, se tomó una alícuota de 50 mL de solución 1 mM del precursor metálico y se colocó en un erlenmeyer. A continuación se tomó una alícuota de 10 mL de solución 2 mM NaBH<sub>4</sub> y se vertió su contenido en el mismo recipiente. Todo el proceso se realizó de forma manual. Inmediatamente después de añadir el agente reductor, se tomaron cinco alícuotas de 10 mL del coloide de NP-Ag formado y fueron depositadas en cinco erlenmeyer etiquetados con los cinco niveles de concentraciones de PVP establecidos. En cada erlenmeyer se agregó 1 mL de la solución correspondiente de PVP de acuerdo con la etiqueta. En la muestra que se utilizó como blanco no se agregó PVP. Todos los erlenmeyer se cubrieron totalmente con papel aluminio y se los colocó en un lugar fuera del alcance de la luz solar.

Para determinar el grado de estabilización se dejaron reposar las muestras durante 24 h; trascurrido este tiempo se analizó cada una con un espectrofotómetro UV-Vis marca Brokenheaven y se determinó con cuál solución se obtiene la mayor banda de absorción plasmónica.

En el espectrofotómetro se definió el rango de trabajo en longitudes de onda entre 380 nm y 600 nm debido a que se conoce que para la plata el máximo de absorbancia plasmónico se encuentra alrededor de los 410 nm. A continuación, se corrió un ensayo de absorción utilizando una muestra de DMF con PVP para establecer la línea base; posteriormente se realizaron las mediciones de absorbancia de las muestras. Este procedimiento se repitió para cada uno de los cinco niveles analizados. Los resultados se muestran en la sección 3.1.1. Los cálculos realizados en esta sección se presentan en el ANEXO I

#### 2.1.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL BOROHIDRURO DE SODIO EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Para la evaluación del efecto del borohidruro de sodio en el tamaño de las NP-Ag se sintetizaron nanopartículas utilizando los mismos materiales, reactivos y equipos detallados en la sección 2.1.1. Para el ensayo de determinación de tamaño de partícula se utilizó un dispersor de luz dinámico (DLS) Brookhaven Instruments Corporation, *90 Plus particle size analyzer*, con una capacidad de medición de 0,3 nm a 6 µm y un compartimento para celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Se utilizó un diseño experimental de un solo factor categórico tomando como variable de diseño el volumen añadido de reductor y como variable de salida el tamaño de las NP-Ag. Se definieron cinco niveles experimentales y se realizaron tres repeticiones para cada uno. En la Tabla 2.2 se presenta con mayor detalle esta información. Para todos los niveles experimentales se partió de una solución de precursor metálico de 50 mL.

Tabla 2.2. Volumen de solución 2 mM de NaBH4 agregado a cada nivel experimental para
evaluar su efecto en la formación de NP-Ag estabilizadas con una solución 20 % en peso
de PVP

Muestra #	Volumen solución NaBH4 2 mM (mL)	*Volumen solución PVP (mL)
1	1,0	4,8
2	2,5	4,9
3	5,0	5,2
4	7,5	5,4
5	10,0	5,7

\* En la celda se gastan 3,5 mL de solución reductora

Los límites de cantidad de borohidruro de sodio se definieron en función de pruebas preliminares donde se estableció que para volúmenes de reductor mayores que 10 mL las soluciones formaban rápidamente nanopartículas con dimensiones mayores que 100 nm.

La medición del tamaño de las nanopartículas se llevó a cabo en dos etapas, inmediatamente después de la adición del borohidruro de sodio o etapa de síntesis y después de la adición de estabilizante o etapa de estabilización.

Para la preparación de NP-Ag se elaboraron soluciones precursoras 2 mM de borohidruro de sodio, 1 mM de nitrato de plata y solución de estabilizante tomando en cuenta el mismo procedimiento establecido en la sección 2.1.1. Se taparon los recipientes para evitar la evaporación del solvente y se los cubrió con papel aluminio para resguardarlos de la luz natural.

Una vez obtenidas las soluciones requeridas para la síntesis de NP-Ag se tomó una alícuota de 50 mL de la solución de nitrato de plata que tuvo un tiempo de reposo de 30 min. La alícuota se colocó en un erlenmeyer y se añadió la solución de borohidruro de sodio fresca en la cantidad correspondiente a la información detallada en la Tabla 2.2. La solución de borohidruro de sodio fue vertida por goteo manual, con ayuda de una pipeta serológica y una propipeta.

Durante la adición del reductor se evitó realizar la dosificación del reactivo directamente en el vórtice producido por la agitación del coloide ya que esto podría favorecer la aglomeración de las NP-Ag debido a que el coloide se concentra en esta sección.

Después de trasvasada toda la solución de reductor, se realizó el ensayo de medición de tamaño de partícula mediante DLS para la etapa de síntesis. Se procedió a llenar una celda de cuarzo con 3,5 mL de la muestra del coloide sintetizado, se colocó la celda dentro del compartimento de medición, se seleccionaron los parámetros de temperatura, viscosidad e índice de refracción de la fase dispersante de acuerdo con la información presentada en la Tabla 2.3 y se corrió el ensayo. Los resultados obtenidos se detallan en la sección 3.1.2 y los cálculos respectivos en el ANEXO I.

Parámetro	Unidad	Valor
Temperatura	°C	20
Medio dispersante		DMF
Viscosidad*	cP	0,95
Índice de refracción		1,428

Tabla 2.3. Parámetros de operación para el ensayo DLS

\*(Cienytech, 2003)

A continuación, tras colocar todo el borohidruro de sodio, se procedió a medir el tamaño de partícula para la etapa de estabilización, para lo cual se esperaron 2 minutos antes de añadir la solución de estabilizante en el coloide de NP-Ag restante. Trascurrido este periodo de tiempo, se agregó la cantidad de solución PVP con la concentración deducida en la sección 2.1.1. La adición del estabilizante se hizo manteniendo una relación de 1 mL por cada 10 mL de coloide de NP-Ag. Se repitió el procedimiento señalado en el párrafo anterior para medir el tamaño de partícula. Se elaboraron tres ensayos más a 10, 20 y 30 minutos. Los resultados se presentan en la sección 3.1.2.

Como paso final se obtuvieron los espectros de absorción de los coloides mediante espectrofotometría UV-Vis, trabajando en el mismo rango y bajo el mismo procedimiento señalado en la sección 2.1.1. Con los resultados obtenidos a partir del análisis de los datos de espectrofotometría UV-Vis y DLS, se determinó la cantidad de borohidruro de sodio que permitió obtener las nanopartículas más pequeñas y en mayor concentración.

# 2.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN LA ACTIVIDAD BACTERICIDA Y EN LA TRANSPARENCIA DE LÁMINAS POLIMETILMETACRILATO.

#### 2.2.1 SÍNTESIS DE LÁMINAS PLÁSTICAS DE PMMA/NP-AG

Para la conformación del nanocompuesto PMMA/NP-Ag se procedió a realizar la síntesis y la estabilización de las nanopartículas metálicas utilizando los materiales y los reactivos descritos en la sección 2.1.2.

Para sintetizar la matriz plástica en primer lugar se formó un jarabe prepolimérico, para lo cual se utilizó un balón de fondo redondo de vidrio en el cual se colocó una determinada cantidad de MMA y de peróxido de benzoilo de tal forma que la concentración de este último fuese de 0,7 % en peso. El reactor fue acoplado a un sistema de refrigeración y calentamiento como se muestra en la Figura 2.1. Adicionalmente, se colocaron, un termómetro para controlar la temperatura, que se mantuvo entre 60 y 75 °C, y un agitador magnético para dispersar el calor de forma homogénea en el polímero en formación.

Con el objetivo de evitar la posible influencia de las características del monómero destilado en el efecto bactericida de las láminas plásticas se determinó, mediante espectrofotometría infrarroja, el avance de la reacción de polimerización, midiendo la relación entre la banda correspondiente a los dobles enlaces 1 636 cm<sup>-1</sup> y la

banda correspondiente al enlace carbono-hidrógeno en 2 848 cm<sup>-1</sup>, de tal forma que para la fase de curado siempre se partió de un pre-polímero con características similares (Morrison y Boyd, 1998, p. 566). La relación quedó establecida en el rango de 1,3 a 1,7 y fue escogida cualitativamente en función de las características que permitieron realizar una adecuada inyección del material en los moldes. Los cálculos realizados se pueden encontrar en el ANEXO II.



Figura 2.1 Equipo utilizado para realizar la polimerización de MMA

Una vez alcanzada la relación establecida entre las bandas mencionadas se retiró el baño de calentamiento del balón, se agregó la cantidad correspondiente de coloide de nanopartículas según lo descrito en la Tabla 2.4 y se agitó hasta homogeneizar la mezcla. A continuación se colocó el pre polímero en un molde de vidrio de 10 cm de ancho, 10 cm de largo y 5 mm de espesor. Finalmente, el molde se selló con silicona y se colocó en un baño termostático a 60 °C y se dejó durante 5 h para culminar el proceso de polimerización. Debido a la disponibilidad de reactivos, solo se realizaron dos repeticiones para cada nivel experimental. Este procedimiento corresponde al utilizado a nivel industrial para la fabricación de láminas acrílicas (Ultraplas, 2015)

Muestra #	Concentración másica de coloide NP-Ag (%)	Masa de coloide NP-Ag (g)
1	12,5	3,6
2	25,0	8,3
3	50,0	25,0

 Tabla 2.4. Cantidad de coloide de NP-Ag agregado a cada nivel experimental para evaluar el efecto bactericida de láminas de PMMA, para 25 g de MMA

A continuación se desmoldaron las láminas de PMMA y se dejaron expuestas al ambiente durante 3 días para eliminar el solvente portador de las nanopartículas. Debido a la pérdida de transparencia para los niveles de 25 % y 50 % se procedió a realizar un último secado a 50 °C durante 8 h en una estufa. La evaporación del solvente fue monitorizada, durante la exposición ambiental y tras el secado en la estufa, mediante espectrofotometría infrarroja (IR). En la sección 3.2.1 se presentan los resultados obtenidos mediante este ensayo.

## 2.2.2 EVALUACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS DEL NANOCOMPUESTO PMMA/NP-AG

Las láminas de PMMA/NP-Ag se obtuvieron según el procedimiento establecido en la sección 2.2.1. A partir de estas láminas se cortaron probetas rectangulares de 4,5 cm de largo por 1,5 cm de ancho y 0,05 mm de espesor. Se escogieron tres probetas, de forma aleatoria, para cada nivel experimental y se procedió a evaluar sus características de transparencia y a verificar la banda de absorción plasmónica mediante espectrofotometría UV-Vis. La configuración de los parámetros de operación del espectrofotómetro Brokenheaven fue la misma que en la sección 2.2.1., con la excepción del rango de absorbancia, el mismo que se incrementó hasta 9 para evitar que los espectros queden cortados.

Para llevar a cabo este ensayo, se colocaron las probetas adheridas a la pared externa del compartimiento para celdas y perpendiculares a su base. Se verificó que el haz de luz no quede interrumpido y pase a través de las probetas.

### 2.2.3 EVALUACIÓN DEL EFECTO BACTERICIDA DEL NANOCOMPUESTO PMMA/NP-AG

Para la elaboración de las láminas plásticas PMMA/NP-Ag se utilizaron los mismos materiales y equipos de la sección 2.2.2. Se recortaron probetas de 1,5 cm de largo, 1,5 cm de ancho y 0,05 mm de espesor, las mismas que fueron utilizadas en la determinación de la actividad bactericida del nanocompuesto

Para realizar el ensayo se preparó el medio de cultivo según las especificaciones del fabricante, en este caso se utilizó agar MacConkey BBL debido a la facilidad que presenta la visualización de crecimiento bacteriano en este medio. Se colocaron 0,25 kg de este medio en 0,5 L de agua, se calentó hasta hervir y a continuación se dejó enfriar hasta 45 °C. A continuación se preparó la solución de coliformes para lo cual se retiró con un aza tres cúmulos o "perlas" de la muestra provista por el Centro de Investigación y Control Ambiental (CICAM) y se las colocó en agua peptonada BBL previamente preparada. Se las dejó incubar a 35 °C durante 3 días. A esta muestra se la disolvió hasta alcanzar una turbidez similar a la de un estándar McFarland 0,5. A partir de esta muestra se realizaron diluciones hasta obtener una dilución igual a 10<sup>-6</sup>. Todo el material de vidrio utilizado fue esterilizado a 120 °C y 15 psi por 15 minutos

El cultivo se realizó colocando 1 mL de la solución de coliformes 10<sup>-6</sup> en cajas petri plásticas desechables, a continuación se vertió el agar de tal forma que cada una de las cajas se llenó aproximadamente hasta una altura de 6 mm, para asegurar que las probetas plásticas queden cubiertas en su totalidad. Se procedió a homogeneizar el medio y a introducir las probetas de PMMA/NP-Ag cortadas previamente. A continuación se agitaron las cajas petri de forma que el líquido cubra la superficie de las probetas. Se dejó incubar los microorganismos a 35 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo se realizó el contaje de colonias de bacterias solo en la superficie de la probeta, adicionalmente se analizó la existencia de un radio de inhibición. Con esta información se elaboró el análisis de la capacidad inhibitoria del nanocompuesto que se presenta en la sección 3.2.2.

## 2.3 DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PARA LA PRODUCCIÓN DE LÁMINAS DE POLIMETILMETACRILATO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Para el dimensionamiento de los equipos se tomaron en cuenta dos fases de diseño. En una primera fase conceptual se establecieron las características principales del producto, se identificó la materia prima, los insumos requeridos, las condiciones de operación y la capacidad de producción. Estos datos sirvieron para realizar la identificación de las características que se debían cumplir en la fabricación.

Debido a que el proceso de producción se estableció en función de la metodología experimental planteada a lo largo de las secciones 2.1 y 2.2, la selección de alternativa tecnológica quedó reducida a la identificación de las condiciones de síntesis que se mencionan en estas secciones

Una vez obtenida esta información se pasó a la etapa de ingeniería básica, donde, a partir de las operaciones unitarias identificadas, se realizó el respectivo balance de masa para la línea de producción de las láminas bactericidas tomando como punto de partida los resultados presentados en la sección 3.1 y 3.2.

A continuación se llevó a cabo un proceso de selección que se enfocó principalmente en tres aspectos. En primer lugar, la determinación de los equipos más adecuados para la elaboración del nanocompuesto y sus características. En segundo lugar la optimización del número de recipientes para la elaboración del conjunto de soluciones y sustancias necesarias en la síntesis de NP-Ag y en tercer lugar los materiales más adecuados y económicos a partir de los cuales se debería construir dichos equipos. Los tres aspectos mencionados tienen una suprema relevancia para el posterior análisis económico y en consecuencia afectan directamente a la rentabilidad del proyecto de ejecución de esta planta industrial.

Para realizar el balance global y los balances puntuales de entradas y salidas del proceso se utilizó la ecuación 2.1

$$Acumulación = Entrada + Generación - Salida - Consumo$$
[2.1]

Debido a que en la metodología utilizada para sintetizar NP-Ag estables se manejaron relaciones en volumen, fue necesario determinar las densidades para cada solución involucrada en el proceso. Esta determinación se realizó en su mayoría tomando en cuenta aproximaciones teóricas y datos bibliográficos, sin embargo, para el caso específico de la densidad de la solución de estabilizante 20 % de PVP se realizó pesando un volumen determinado de esta solución en una balanza analítica; se obtuvo un valor aproximado promedio de densidad a partir de cinco repeticiones.

Para las operaciones de elaboración de las soluciones de reductor y precursor metálico, correspondientes a operaciones de mezclado, la ecuación de balance de masa queda reducida a la siguiente expresión:

$$Acumulación = Entrada - Salida$$
[2.1]

Debido a que aún no se ha desarrollado un modelo matemático adecuado que permita predecir la concentración final de NP-Ag en función de los parámetros estudiados en este documento, la predicción de este resultado no fue posible. Para el balance de masa en la operación de elaboración de NP-Ag se consideraron las relaciones molares obtenidas como resultados experimentales y no cálculos estequiométricos. En lo que respecta a la densidad del coloide, esta se consideró igual a la del medio dispersante, debido a que se trabajó con soluciones muy diluidas.

La información del balance general se presenta en la sección 3.3.2, en el diagrama BFD. La información sobre las condiciones y los equipos utilizados involucrados se detalla en el diagrama PFD y en el ANEXO III

# 2.4 EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS COSTOS INVOLUCRADOS EN LA FABRICACIÓN DE LÁMINAS PLÁSTICAS DE POLIMETILMETACRILATO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

El análisis económico se realizó a partir de dos herramientas, el valor neto actual (VAN) y la tasa interna de retorno (TIR). Para efectuar los cálculos se tomaron en cuenta solo los costos de fábrica y la inversión inicial, los cuales corresponden a la materia prima, servicios industriales y costo de equipos.

Para obtener los precios en el mercado se realizó una consulta bibliográfica en medios virtuales, y en algunos casos estos valores se obtuvieron de proformas.

A partir de la información obtenida se pudo disponer de una primera aproximación de la factibilidad de ejecución del proyecto, mas no de la factibilidad comercial del mismo. Los resultados se presentan en la sección 3.4. Los cálculos realizados se presentan en el ANEXO IV

## **3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 3.1 EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL BOROHIDRURO DE SODIO Y LA POLIVINILPIRROLIDONA EN LA SÍNTESIS Y ESTABILIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA

# **3.1.1** EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PVP EN LA ESTABILIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE PLATA

La formación de nanopartículas de plata se puede corroborar de manera inicial al observar las características cromáticas que surgen al poner en contacto la solución de borohidruro de sodio con la solución de nitrato de plata, tal como se muestra en la Figura 3.1. La obtención de una solución de color amarillo es la primera evidencia que sugiere la formación de NP-Ag.

Como se señala en la sección 1.1.2, este efecto óptico es consecuencia de la interacción de ondas electromagnéticas con volúmenes metálicos de dimensiones menores que las longitudes de onda en el rango del espectro visible. Se puede asegurar como primera aproximación, que la mayoría de partículas resultantes de la síntesis aplicando este método se encuentran en el rango nanométrico.



Figura 3.1 Características cromáticas del proceso de formación de NP-Ag hasta completar la adición del reductor

Una vez sintetizadas las NP-Ag se procedió a incorporar las soluciones de PVP y evaluar su efecto como estabilizante. Los resultados son fácilmente apreciables en la Figura 3.2, en donde se observa una pérdida significativa en la coloración de la soluciones a medida que se disminuye la concentración de agente estabilizante, cada una de las muestras tuvo un periodo de reposo de 24 horas.



**Figura 3.2.** Características cromáticas de las soluciones de NP-Ag después de transcurrido un periodo de 24 h (izquierda a derecha: solución 0 % PVP, solución 1 % PVP, solución 5 % PVP, solución 10 % PVP, solución 20 % PVP)

Con base en la información cualitativa que nos provee la Figura 3.2 podemos pronosticar que la solución que presenta ausencia de color, correspondiente a la muestra utilizada como blanco, posee la menor concentración de nanopartículas debido a que las características ópticas de la misma sugieren que los tamaños en el sistema han crecido por sobre el requerido para generar el fenómeno de resonancia plasmónica responsable de la coloración.

Como los tamaños asociados a la desaparición de la banda plasmónica se encuentran necesariamente por sobre los 100 nm, se deduce entonces que las especies han dejado de ser nanopartículas en el contexto planteado en la revisión bibliográfica. El crecimiento excesivo debe generar como resultado una banda plasmónica de absorción nula o por lo menos muy débil para el caso específico de esta solución. Para las restantes cuatro soluciones en donde se aprecia la existencia de una tonalidad amarilla, la cantidad de NP-Ag presentes en el medio y sus respectivos máximos plasmónicos de absorción deberían crecer en función

de la intensidad cromática que presente cada solución, ya que la intensidad de la tonalidad sugiere un aumento en la concentración de NP-Ag. Se observa que la intensidad en la coloración crece significativamente a partir del nivel con solución 5 % de PVP.

Para determinar de forma cuantitativa el efecto estabilizador que proporciona la PVP a las nanoestructuras de plata, y corroborar la información dada por las características ópticas de las soluciones, se obtuvieron los respectivos espectros de absorción para cada uno de los niveles experimentales establecidos. Las longitudes de onda utilizadas correspondieron en su mayoría al espectro visible, y una pequeña porción al rango UV con la finalidad de obtener curvas bien definidas. Los resultados se muestran en la Figura 3.3.





Se puede apreciar que los gráficos obtenidos a partir del ensayo espectrofotométrico corresponden a las típicas curvas de NP-Ag cuasiesféricas en las que se distingue solo una banda máxima de absorción. En todos los modelos matemáticos y experimentales consultados al respecto de la síntesis de NP-Ag se indica que este tipo de silueta en el espectro de absorción es evidencia de la formación de NP-Ag con geometrías esféricas, o muy próximas a esféricas (Roldán et al., 2008, p. 168; Solomon et al., 2007, p. 323; Slistan, 2012, p. 48).

En la longitud de onda correspondiente a 422 nm se aprecia un cambio brusco en la pendiente de la curva de la absorbancia; esta anomalía se repite para todos los niveles experimentales, sin embargo, para los valores de 1 % de PVP y 0 % de PVP no es visualmente apreciable debido a que la intensidad de la banda plasmónica es muy débil. Esta característica en los gráficos podría ser atribuida a un defecto en el monocromador del equipo o en la celda de medición.

Al comparar las formas de las cinco curvas se observa que a medida que aumenta la concentración de PVP también aumenta la absorbancia de la muestra. Este comportamiento viene descrito por la intensificación de las alturas de la curvas de absorción y coincide con el comportamiento predicho en el análisis de la Figura 3.2. El incremento de la absorbancia solo puede tener su origen en el aumento en la cantidad de NP-Ag presentes en el medio, las cuales generan una mayor absorción de energía. La elevación en la concentración de NP-Ag es únicamente atribuible a su estabilización ya que este parámetro fue el único factor modificado durante los ensayos.

La muestra sin PVP presenta un máximo valor de absorbancia igual a 0,056; equivalente al 4,3 % de la máxima absorbancia que se alcanzó con la muestra 20 %. Esto indica que los procesos de agregación para la muestra sin PVP continuaron durante el periodo de 24 horas establecido para el análisis, en consecuencia se generó un incremento en los tamaños de los volúmenes sintetizados por sobre la escala nanométrica haciendo que estos pierdan sus propiedades ópticas, lo cual explica que la banda plasmónica de resonancia para este nivel y su correspondiente valor de absorbancia sean bajos. El mismo análisis es aplicable a la muestra 1% PVP. A pesar de tener valores de absorbancia ligeramente mayores a la muestra sin PVP, estos no son significativos en comparación con las curvas de absorción correspondientes a concentraciones de 5 %, 10 % y 20 % de PVP. Esta muestra alcanza una máxima absorbancia de 0,070, que corresponde al 5,3 % de la máxima absorbancia obtenida con la muestra 20 % de PVP; posee 1 % de diferencia con la muestra sin PVP. Se puede establecer entonces que el efecto estabilizador a esta concentración es comprable a no añadir estabilizante.

Una posible explicación para este comportamiento puede ser que, bajo las condiciones de síntesis de este ensayo, se generen un número de núcleos de crecimiento excesivo con respecto al número de sitios activos disponibles para la estabilización, en consecuencia, estos se saturan rápidamente y la mayoría de cúmulos quedan total o parcialmente descubiertos, ocasionando que los procesos de agregación continúen. Como resultado la mayoría de los volúmenes que en un inicio eran nanopartículas no se estabilizan e incrementen su tamaño hasta rangos en los cuales se pierden las propiedades de resonancia del plasmón localizado, y se obtiene una espectro de absorción similar al de la muestra que no contiene agente estabilizador.

A partir de la concentración correspondiente a 5 %, la estabilización genera valores de absorbancias por sobre 0,6 puntos, con bandas máximas de resonancia del plasmón de superficie muy marcados. Este comportamiento señala un incremento en la concentración de nanopartículas con respecto a los dos primeros ensayos, y demuestra que a partir de esta concentración el efecto estabilizador de la PVP comienza a ser significativo. Al comparar los datos procedentes de la Figura 3.3 para los ensayos de 5 %, 10 % y 20 % de PVP se observa que la mayor absorbancia y en consecuencia, la mayor concentración de NP-Ag, se obtiene con la solución de concentración 20 %, que alcanza un máximo de absorción de 1,310 equivalente a 23,4 veces el valor de la máxima absorción para la muestra sin PVP utilizada como blanco y a 1,3 veces el máximo de absorción para la muestra 10 % PVP. Para los dos datos de concentración 10 % y 5 % se obtuvieron máximos de absorbancia con valores de 1,020 y 0,735

respectivamente. Los resultados demuestran que a medida que disminuye el contenido de PVP, también lo hace la concentración, la absorbancia y las propiedades de resonancia plasmónica de las muestras.

La relación creciente que existe entre la cantidad de estabilizante presente en el medio de síntesis y la cantidad de NP-Ag estabilizadas se debe a que mientras mayor es la concentración de PVP, el número de sitios activos en donde las NP-Ag pueden acoplarse al agente estabilizador se incrementa; en consecuencia, existirá un mayor número de nanopartículas estabilizadas. La estabilización incrementa las barreras cinéticas y estéricas dentro del sistema, obstaculizando la difusión y adsorción de las especies de crecimiento, y esto evita que la concentración de NP-Ag decaiga en función del tiempo debido a los mecanismos de crecimiento por choque de cúmulos como acontece en la muestra sin estabilizar (Rodríguez, 2007, p. 34).

Para determinar la relación existente entre la cantidad de PVP y la concentración de nanopartículas estabilizadas se procedió a graficar el máximo de absorbancia en función de la concentración de PVP. A pesar de que la curva de absorbancia no revela datos específicos sobre la concentración de cada tamaño de nanopartícula, este gráfico permite obtener información general sobre la cinética de estabilización para la población más representativa. Los resultados se presentan en la Figura 3.4

Como se aprecia en la Figura 3.4, la línea de tendencia que siguen estos datos se ajusta de manera adecuada a una ecuación logarítmica al eliminar el dato correspondiente al primer nivel. Esta exclusión obedece a aspectos netamente matemáticos, pero demuestra que se obtienen efectos similares de estabilización de NP-Ag al utilizar concentraciones de PVP menores o cercanos a 1%. Debido a lo especificado en la sección 2.1.1, se asume que el valor de absorbancia obtenido para una concentración del 20 % en peso de PVP corresponde al máximo de estabilización que se puede alcanzar al utilizar la relación de 1 mL de estabilizante por cada 10 mL de solución de nanopartículas.



Figura 3.4. Variación del máximo de absorción de soluciones de nanopartículas de plata estabilizadas con 10 mL de PVP a distintas concentraciones

Con base en la información presentada por Wang et al. (2005), quienes mencionan que durante la estabilización de NP-Ag, estas se acoplan de forma específica a una determinada cantidad de átomos de oxígeno y/o nitrógeno quedando recubierta e impidiendo su agregación (p. 452), se esperaba una relación proporcional, por lo menos para los tres primeros niveles, entre la cantidad de agente estabilizante y la absorbancia que produce una determinada cantidad de NP-Ag estabilizadas, sin embargo, la tendencia logarítmica sugiere que las moléculas de PVP producen la estabilización de una cantidad de NP-Ag mayor al número de sitios activos disponibles para este fin.

Este fenómeno podría tener su explicación tomando en cuenta que la adición de PVP al sistema coloidal genera una red polimérica que podría estabilizar tanto a las nanopartículas acopladas al grupo aromático pirrolidona, como a las que queden articuladas entre las cadenas principales mediante interacciones electrostáticas más débiles. Cabe mencionar que para la elaboración de la Figura 3.4 no se realizaron repeticiones experimentales, por lo que los resultados obtenidos no pueden ser concluyentes y se requeriría de un estudio que profundice en la cinética de estabilización de nanopartículas.

# Influencia de la estabilización de nanopartículas de plata en la banda de resonancia plasmónica

Al respecto de la banda de resonancia plasmónica de resonancia, de acuerdo con lo reportado en el estudio realizado por Chen et al., para nanopartículas metálicas de plata sintetizadas en DMF y con PVP como agente estabilizador, se espera un máximo de absorbancia en la longitud de onda correspondiente a 410 nm (p. 10182), sin embargo, en este ensayo se obtuvieron bandas máximas de absorbancia entre 422 nm y 411 nm como se observa en la Tabla 3.1.

Concentración de PVP [%]	Absorbancia	Longitud de Onda [nm]
20	1,312	416
10	1,020	415
5	0,735	411
1	0,070	419
0	0,056	422

**Tabla 3.1.** Ubicación y absorbancia de la banda plasmónica UV-Vis para sistemas coloidales de NP-Ag estabilizadas con distintos niveles de concentración de PVP

En primera instancia se descartó mediante pruebas preliminares la posible influencia que podría generar la adición del agente estabilizante en el sistema, ya que las soluciones de PVP no generan señales significativas en los rangos analizados mediante espectrofotometría UV-Vis.

Se esperaba que el máximo plasmónico se recorriera hacia el rojo en función del aumento de tamaño de las NP-Ag, pero se aprecia que la longitud de onda más pequeña de plasmón correspondió al ensayo con una concentración 5 % de PVP, mientras que para los ensayo con 10 % y 20 % de PVP se obtuvieron longitudes de onda mayores. Para el caso de los dos primeros ensayos se obtuvieron los máximos plasmónico más cercanos al rojo, lo que demuestran que las partículas obtenidas para estos niveles experimentales son las que poseen las mayores dimensiones y no existe una estabilización adecuada de las mismas.
La variación en la localización del plasmón puede ser atribuible a condiciones inherentes al proceso de síntesis, las cuales repercuten en los tamaños finales alcanzados, generando la desviación en algunos nanómetros que se observa. Estos errores también afectan a la distribución de tamaños de las NP-Ag, por lo que sin bien en cada ensayo se podría alcanzar un tamaño promedio similar, las contribuciones individuales podrían presentar variaciones entre sí, lo que también colabora con la descolocación del máximo de absorbancia hacia valores mayores que 411 nm.

Del análisis realizado en la sección 3.1.1 se infiere que al aumentar el contenido de PVP en el sistema de síntesis de NP-Ag se logran estabilizar un mayor número de nanogeometrías. La máxima estabilización se alcanzó con la solución 20 % en peso de PVP.

#### 3.1.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL BOROHIDRURO DE SODIO EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

## 3.1.2.1 Análisis de la influencia de la cantidad de borohidruro de sodio en el tamaño de nanopartículas de plata durante la fase de síntesis

Se conoce por bibliografía que el borohidruro de sodio es un agente reductor fuerte que permite obtener nanopartículas que en general están en rangos inferiores que 10 nm. Sin embargo, como se observa en la Tabla 3.2, bajo las condiciones experimentales tomadas en cuenta en este ensayo, los tamaños de los nanovolúmenes sintetizados se encuentran en el rango de 46,9 nm a 24,7 nm. Estos tamaños son aproximadamente de 3 a 5 veces mayores que los esperados para este reductor (Monge, 2009, p. 34).

La diferencia de tamaños existentes, entre las obtenidas experimentalmente y las reportadas en bibliografía, se puede explicar al tomar en cuenta el conjunto de reactivos y las condiciones experimentales utilizadas durante la síntesis de las NP-Ag.

<b>Tabla 3.2.</b> Tamaños de nanopartículas obtenidos mediante DLS a partir de la adición de
distintas cantidades de NaBH4 2 mM a una solución de AgNO3 1 mM durante la etapa de
síntesis

• •

Muestra	Volumen de AgNO <sub>3</sub> (mL)	Volumen de NaBH4 (mL)	Tamaño promedio de nanopartículas fase de síntesis (nm)		
			Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
1		1,0	30,2	45,7	38,3
2		2,5	29,8	26,4	37,1
3	50	5,0	28,0	26,7	24,7
4		7,5	29,6	36,1	39,9
5		10,0	36,0	30,0	46,9

\* Los histogramas obtenidos se presentan en el ANEXO V

La primera diferencia con respecto a otros métodos de síntesis de NP-Ag, como los mencionado por Etemadi (2012) y Vodnik et al. (2009), donde se obtuvieron NP-Ag con tamaños menores que 10 nm, es el solvente utilizado. Estos estudios usan agua como medio para obtener las NP-Ag mientras que en el método experimental planteado aquí, se utilizó DMF, que es un reactivo con menor polaridad que el agua, lo que ocasiona que los fenómenos de agregación debido a interacciones electrostáticas se vean favorecidos y el crecimiento de los nanovolúmenes ocurra de una forma más acelerada que en medios más polares.

De forma adicional, la DMF actúa como un iniciador del proceso de reducción de iones inmediatamente después de entrar en contacto con el precursor metálico. Al respecto, Pastoriza y Liz (2000), en su estudio sobre la actividad reductora de la DMF, sugieren que a temperatura ambiente con tiempos relativamente cortos de deposición y con concentraciones pequeñas, se pueden obtener nanopartículas con una polidispersidad baja y con tamaños que oscilan alrededor de 41,5 nm (pp. 84, 85), los cuales son similares a los obtenidos experimentalmente por el método planteado en este proyecto. Singh et al. (2007) realizaron una prueba en condiciones de temperatura similares y obtuvieron tamaños de nanopartículas entre 15,0 y 25,0 nm (p. 371). Los dos estudios coinciden en indicar que la velocidad de formación de los nanovolúmenes a temperatura ambiental es lenta.

En contraposición a estos estudios, se comprobó que para obtener nanopartículas con tamaños menores que 10 nm en DMF, es necesario incrementar la temperatura del sistema por sobre 100 °C con lo cual el tiempo de reacción se reduce notablemente. Al trabajar con DMF a 156 °C se lograron obtener nanopartículas de 9 a 5 nm (Chen et al., 2012, p. 10182; Pastoriza, 2000, p. 86).

Los resultados de estos estudios respaldan la hipótesis de que a temperatura ambiente y utilizando DMF como medio de síntesis se obtienen desde un inicio cúmulos primigenios que poseen tamaños en torno a 10 nm, por lo que al añadir la solución de borohidruro de sodio se genera el crecimiento a partir de esta línea base, y las nanopartículas finales necesariamente tendrán dimensiones superiores a las reportadas en bibliografía y que utilizan solo borohidruro de sodio como reductor.

La adición de borohidruro de sodio a las ya reducidas nanopartículas en DMF, responde a la necesidad de crear un proceso sencillo y rápido, que ocupe la menor cantidad de recursos para la generación de nanopartículas de plata. Como se mencionó en el párrafo anterior, debido a que la velocidad de reacción en DMF es lenta a temperatura ambiente, la adición de borohidruro de sodio permite acelerar dicho proceso sin la necesidad de utilizar recursos energéticos extras. Esta es la razón por la cual el tamaño que alcancen las nanopartículas en el seno de la solución de DMF no es interés para el desarrollo de este proyecto, y solo se tomaron en consideración los tamaños alcanzados tras la adición del agente reductor NaBH4.

Para determinar si existe alguna influencia de la cantidad de borohidruro añadido a la solución de nitrato de plata en el tamaño inicial que adoptan las NP-Ag sintetizadas, se procedió a realizar un análisis de varianza (ANOVA) con la información presentada en la Tabla 3.2 sobre los tamaños de partículas obtenidos mediante DLS. En la Figura 3.5 se presenta el gráfico de medias obtenido. Se puede aseverar, con un 95 % de confiabilidad, que no existe una diferencia estadísticamente significativa en el tamaño que adoptan inicialmente las NP-Ag en función de la cantidad de solución de borohidruro de sodio agregada.



**Figura 3.5.** Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH<sub>4</sub>

A pesar de observar una ligera tendencia en los resultados presentados en la Figura 3.5, estos indican que durante los primeros segundos de la reacción las dimensiones de los nanovolúmenes no depende de la cantidad de agente reductor añadido al sistema, es decir, que independientemente de este factor, las nanopartículas se sintetizan de forma similar para todos los niveles experimentales. Debido a que no existe una influencia del tratamiento en la variable de salida, se realizó un promedio de todos los datos presentados en la Tabla 3.2 obteniendo como resultado que el diámetro para la etapa de síntesis es de 33,9 nm con una desviación estándar de 6,9 nm.

El comportamiento registrado en la Figura 3.5 se explica al observar que durante la incorporación de borohidruro de sodio en la solución de la sal de plata, el reductor promueve la formación inmediata de una gran cantidad de especies de crecimiento correspondientes a átomos metálicos, dado que en la solución de nitrato de plata ya hay cúmulos de átomos formados con anterioridad por la actividad reductora de la DMF, los cúmulos aumentarán su tamaño principalmente por la adición de estas especies recién formadas, ya que, estas existen en mayor cantidad durante los primeros segundos de la reacción y poseen mayor movilidad, en consecuencia, su proceso de difusión procederá de forma más acelerada. Estos factores favorecen el crecimiento simultáneo de las nanopartículas mediante la generación de policapas, y este tipo de cinética explica por qué no existe una diferencia estadísticamente significativa en función de la cantidad de agente reductor durante su adicción y los segundos posteriores a esta.

Si los proceso de reducción y crecimiento se dieran uno a continuación de otro, se esperaría que los datos de tamaño de las nanopartículas conformen un grupo menos disperso en la fase de síntesis, debido a que la función principal del reductor es proveer el material necesario para construir los nanovolúmenes, y son las etapas de crecimiento y estabilización las que definen sus tamaños. Sin embargo, dado que los procesos de reducción y crecimiento suceden de forma simultánea existen interferencias en el proceso que pueden ser las responsables en parte de la dispersión de tamaños que se observa.

Por otro lado, la dispersidad puede ser atribuida, además, a los errores experimentales asociados a la medición en el DLS que genera una variación que se encuentra alrededor de 0,35 nm, al pesaje de los reactivos, debido a la precisión de los instrumentos utilizados y a factores ambientales tales como la temperatura y, principalmente, a la iluminación, que durante la fase de experimentación demostró ser un parámetro con injerencia en el tamaño final que adoptan las NP-Ag. Cabe recalcar que en la metodología experimental expuesta en la seccione 2.1,se consideraron las posibles fuentes de error y se tomaron las debidas precauciones para contrarrestar la influencia de este último factor en particular, sin embargo, durante la etapa de síntesis fue necesario contar con cierta cantidad de luz para poder realizar el procedimiento.

La mayoría de los estudios sobre síntesis de nanopartículas coinciden en sugerir que los tamaños alcanzados por los nanovolúmenes, dado el tipo de reductor, el tipo precursor metálico y la temperatura de reacción, son función principalmente del tiempo de maduración y no de la cantidad de reductor; dicho comportamiento se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos (Chen et al., 2012, pp. 10182,1083; Etemadi, 2012, p. 19; Roldán, 2005, pp. 214,215).

## 3.1.2.2 Análisis de la influencia de la cantidad de borohidruro de sodio en el tamaño de nanopartículas de plata en la fase de estabilización

Con el objetivo de evaluar el efecto del reductor en el tamaño final de las nanopartículas, se procedió a medir las dimensiones de las Np-Ag tras haber añadido el estabilizante, los datos se presentan en la Tabla 3.3

Muestra	Volumen de AgNO <sub>3</sub> (mL)	Volumen de NaBH4 (mL)	Tamaño promedio de nanopartículas fase de estabilización (nm)		
			Ensayo 1	Ensayo 1	Ensayo 1
1		1,0	49,0	50,1	51,0
2		2,5	47,9	39,8	43,7
3	50	5,0	40,9	44,9	36,3
4		7,5	45,8	57,6	59,7
5		10,0	51,4	61,1	64,8

**Tabla 3.3.** Tamaños de nanopartículas obtenidos mediante DLS a partir de la adición de distintas cantidades de NaBH<sub>4</sub> 2 Mm a una solución de AgNO<sub>3</sub> 1 mM durante la etapa de estabilización

\*Los datos de tamaños de partículas después de 30 min de añadido el estabilizante.

\*\* Los histogramas obtenidos se presentan en el ANEXO V

Al comparar estos resultados con los datos de tamaño de síntesis, presentados en la Tabla 3.2, se observa que para todos los niveles los nanovolúmenes sufren incrementos superiores a 10,0 nm. A pesar de que se demostró que, inicialmente la incorporación de NaBH<sub>4</sub> no tiene influencia en el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, este factor parece afectar el tamaño final que adoptan las NP-Ag.

En la Figura 3.6 se puede observar que la cantidad de borohidruro de sodio añadida a la solución de nitrato de plata si genera una diferencia estadísticamente significativa en el tamaño final adquirido tras la estabilización de las NP-Ag. Se aprecia que existen dos comportamientos; el primero corresponde a las mediciones de 2,5 y 5 mL de borohidruro de sodio añadido al sistema, en las cuales no se obtiene una diferencia estadística significativa a pesar de que los datos poseen una ligera tendencia a reducir el tamaño a medida que se

incrementa la cantidad de reductor añadido. Para 2,5 ml se obtuvieron nanopartículas de 43,8 nm y para 5 ml se obtuvieron las nanopartículas más pequeñas con un promedio de 40,7 nm. Estos dos últimos niveles presentan los resultados más similares.



**Figura 3.6.** Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH<sub>4</sub> y posteriormente estabilizadas

El otro comportamiento lo conforman los siguientes dos niveles experimentales, correspondientes a de 7,5 mL y 10 mL. Para estos dos ensayos las NP-Ag aumentan su tamaño finalizando con valores promedio de 54,4 y 59,1 nm para 7,5 y 10 mL de borohidruro de sodio respectivamente. Entre estos dos últimos ensayos tampoco se confirma una diferencia en estadística en la variable de respuesta. Para 1 mL se obtuvieron nanopartículas con un tamaño promedio de 50,0 nm, valor que se encuentra entre los obtenidos para los dos grupos mencionados.

Con la finalidad de esclarecer las diferencias entre niveles experimentales, debido a la presencia de solapamientos entre los gráficos de medias de algunos niveles experimentales, a continuación se presenta en la Tabla 3.4 una prueba de múltiples rangos para los tamaños de las nanopartículas sintetizadas.

Contraste - Volumen de NaBH4 (mL)	Significancia	Diferencia	+/- Límites
1,0-2,5		6,233	9,625
1,0-5,0		9,330	9,625
1,0 - 7,5		-4,333	9,625
1,0-10,0		-9,067	9,625
2,5-5,0		3,100	9,625
2,5 - 7,5	*	-10,567	9,625
2,5 - 10,0	*	-15,300	9,625
5,0-7,5	*	-13,667	9,625
5,0-10,0	*	-18,400	9,625
7,5 - 10,0		-4,733	9,625

**Tabla 3.4.** Prueba de múltiples rangos para el tamaño de NP-Ag en función de la cantidad<br/>de solución NaBH4 2 mM

\*Indica una diferencia significativa estadísticamente

En la Tabla 3.4 se observa que el segundo y tercer nivel experimental, correspondiente a 2,5 mL y 5 mL respectivamente presentan la menor diferencia con un valor de 3,100 puntos; lo que los consolida como los ensayos que produjeron los valores más similares. La mayor diferencia alcanzada entre niveles se da entre el tercer y el quinto, correspondientes a 5 y 10 mL de solución de reductor respectivamente, con una diferencia de 18,400 puntos. Se puede apreciar también que los ensayos con 1 mL no produjeron diferencias significativas con los de 5 mL y 2 mL.

La información obtenida de la prueba de múltiples rangos indica que en general, a partir del nivel correspondiente a 5 mL de borohidruro de sodio, los tamaños de partículas se incrementan a medida que se va incrementando la cantidad de solución reductora en la solución de nitrato de plata.

Este comportamiento se explica si se toma en cuenta que todas las nanopartículas tienen tamaños similares durante la primera etapa de la reacción.

Como quedó demostrado tras el análisis de la etapa de síntesis realizado en la sección 3.1.2.1, se deduce que, en los primeros instantes de la formación de NP-Ag, la concentración de las especies producidas varía de forma directa con la cantidad de reductor que se añade al sistema, mientras mayor reductor, mayor será la concentración de nanopartículas. Como cada uno de los cúmulos en crecimiento genera fuerzas electrostáticas de atracción/repulsión en función de su tamaño y concentración, durante el trascurso de esta etapa, las interacciones eléctricas entre especies de crecimiento se intensificarán debido al aumento de estos dos parámetros en el sistema coloidal.

De los resultados y el análisis realizado se deduce entonces que el aumento del contenido de borohidruro de sodio intensifica las fuerzas de atracción en el sistema, fomenta la formación de nanopartículas más grandes, no obstante, según los datos de la tabla de múltiples rangos, este comportamiento comienzan a crear repercusiones estadísticamente significativas para volúmenes de reductor superiores a 5 mL e inferiores a 1 mL de borohidruro de sodio.

Adicionalmente, la adición de borohidruro de sodio podría tener cierta injerencia en el crecimiento disperso de las NP-Ag. A pesar de que en un inicio las nanopartículas aumentan de tamaño de forma similar y adoptan dimensiones relativamente iguales, siempre existirán cúmulos con tamaños por debajo o por sobre la media que, al tener mayor o menor libertad de movimiento y al ser añadidos aleatoriamente a las geometrías ya formadas, aumentan la polidispersidad de tamaños del sistema. En los siguientes subcapítulos se realizará un análisis más detallado al respecto.

## 3.1.2.3 Análisis de la influencia de la cantidad de borohidruro de sodio en la distribución de tamaños de nanopartículas de plata.

Para realizar un análisis más profundo de la influencia del reductor en la distribución de tamaños de las NP-Ag, en la Tabla 3.5 se presenta la información de la polidispersidad promedio para cada nivel experimental.

Volumen	Polidisper	sidad fase	de síntesis	Polidispersi	dad fase de e	stabilización
de NaBH <sub>4</sub>	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 1	Ensayo 1	Ensayo 1
1,0	0,349	0,341	0,331	0,350	0,361	0,350
2,5	0,339	0,339	0,328	0,351	0,355	0,351
5,0	0,352	0,321	0,337	0,352	0,344	0,354
7,5	0,336	0,323	0,343	0,346	0,338	0,343
10,0	0,337	0,324	0,326	0,351	0,339	0,316

**Tabla 3.5.** Polidispersidad promedio de tamaños obtenidos por DLS para cada nivel experimental en función de la cantidad de solución de NaBH<sub>4</sub> 1 mM añadida al sistema

Como se esperaba, al comparar la polidispersidad en la fase de estabilización con la polidispersidad en la fase de síntesis, se corroboró que para casi todos los casos existe un incremento en este parámetro, de una milésima a dos centésimas. La polidispersidad obtenida podría deberse a los mecanismos de reacción y la aleatoriedad del proceso, que como ya se ha discutido, favorece este tipo de distribuciones.

El único caso que no se cumple esta relación, es el correspondiente a la tercera repetición del quinto nivel experimental en donde se observa el comportamiento contrario, y puede ser atribuido a una contaminación del material con NP-Ag correspondientes a otro nivel experimental o algún error en la medición del equipo.

Al realizar el análisis estadístico ANOVA de la información presentada en la Tabla 3.5, para cada fase de elaboración de NP-Ag, se obtuvieron los gráficos de medias correspondientes a las Figuras 3.7 y 3.8, para la etapa de síntesis y para la etapa de estabilización respectivamente. En las dos figuras se puede apreciar con un 95 %, de confiabilidad que no existe una diferencia estadística significativa en la polidispersidad en función de la cantidad de agente reductor añadido, por lo que se concluye que la adición de borohidruro de sodio a la solución de precursor metálico no genera ningún efecto en la distribución de tamaños en las dos etapas estudiadas.



Figura 3.7 Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de polidispersidad de tamaños de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH<sub>4</sub>



**Figura 3.8.** Gráfico de medias con un 95 % de confiabilidad para los datos de polidispersidad de tamaño de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidad de solución de NaBH<sub>4</sub> y posteriormente estabilizadas

La máxima dispersidad obtenida para la fase de síntesis fue de 0,352 puntos, mientras que la mínima fue de 0,321 puntos. Para la fase de estabilización, omitiendo el valor atípico, se obtuvo una máxima polidispersidad de 0,354 puntos y una mínima de 0,338 puntos. Debido a que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de dispersidad de tamaños de cada etapa, se procedió a realizar el cálculo del promedio a partir de todos los datos. Se obtuvo un valor de polidispersidad de 0,335 puntos para la fase de síntesis y 0,347 puntos para la fase de estabilización.

Con base en estos resultados se puede confirmar la independencia del parámetro de polidispersidad con la cantidad de reductor añadido y la buena acción estabilizadora que genera la adición de PVP, ya que las distribuciones de tamaños al momento de añadir el borohidruro de sodio y después de estabilizar las nanopartículas y esperar aproximadamente 30 min son muy similares, con 0.026 puntos de diferencia.

Debido a que los datos de la Tabla 3.6 no corresponden a sistemas monodispersos de tamaños de partícula, esta información no puede servir para relacionar la dependencia del ancho del espectro de absorción UV-Vis con el tamaño de las NP-Ag (Slistan, 2012, p. 29)

Al usar borohidruro de sodio se esperaba la obtención de un sistema coloidal menos disperso en cuanto al tamaño de las nanopartículas generadas, sin embargo, el valor de 0,335 sugiere que existe una distribución amplia de tamaños que, como se observa en los histogramas del ANEXO V, fueron desde NP-Ag de unos cuantos nanómetros de diámetro hasta NP-Ag que bordean o en algunos casos superan los 100,0 nm diámetro, no obstante, la media siempre se mantuvo en el rango nanométrico.

Debido a que existe un amplio respaldo bibliográfico de la actividad reductora del borohidruro de sodio en la obtención de distribuciones de tamaños monodispersos, la explicación más probable para la tendencia que presentan los datos sería la reducción del precursor metálico en la DMF, el medio de síntesis. Durante la revisión bibliográfica, no fue posible obtener datos sobre la distribución de tamaños que genera la reducción de nitrato de plata en DMF, sin embargo, el tiempo de maduración y la velocidad de reacción a temperatura ambiente podrían explicar la obtención de este tipo de distribuciones de tamaños (Etemadi, 2012, pp. 44,45; Vodnik et al., 2009, p. 848; Rodríguez, 2007, p. 105).

Si las especies atómicas se generan a velocidades lentas y las velocidades de difusión ocurren aceleradamente, como sugiere el análisis realizado en la sección 3.1.1, los núcleos primigenios tendrán cierta ventaja para adherir especies a su estructura con respecto a los formados en etapas posteriores e inevitablemente crecerán más.

A pesar de que queda demostrado que mediante el proceso planteado en este documento se obtiene una distribución amplia de tamaños de NP-Ag, este hecho, al contrario de restarle significancia al método, resulta de gran utilidad para alcanzar el objetivo de dotar a una matriz plástica de actividad bactericida ya que las bacterias presentes en el ambiente presentan variedad de tamaños y formas, al igual que los elementos que conforman sus estructuras celulares. En consecuencia la variabilidad en cuanto a tamaños ofrece la oportunidad de generar una interacción con una amplia gama de microorganismos.

Adicionalmente, con base en la información reportada por Singh y Khanna (2007) en donde se especifica que las nanopartículas añadidas a PMMA quedan fijadas a la matriz mediante interacciones electrostáticas (p. 370), se deduce que conviene obtener NP-Ag con dimensiones mayores que 10,0 nm que puedan interactuar eficientemente con las proteínas periféricas de los microrganismos a la vez que se encuentran fijas al polímero. Las nanoestructuras con tamaños inferiores al mencionado basan su mecanismo bactericida en una migración hacia el citoplasma de los microrganismo para interferir con algunos compuestos esenciales. No obstante, debido a que las NP-Ag van a tener una movilidad reducida o nula una vez añadidas la matriz polimérica, la eficiencia de las nanoestructuras más pequeñas podría verse significativamente reducida (Monge, 2009, p. 38)

La cinética de crecimiento por choque de cúmulos en la que se ve inmerso el sistema tras agotar el agente reductor, aparte de aumentar el tamaño de las nanopartículas también genera una disminución en la concentración de las mismas con respecto a las inicialmente sintetizadas, por lo que, para un mismo nivel experimental, el máximo de absorbancia del espectro de las NP-Ag sintetizadas a partir del procedimiento descrito en el capítulo dos, presenta cierta variación en función del tamaño final que alcancen las nanogeometrías. Este comportamiento se comprueba en la Figura 3.9, en la que se grafican los resultados correspondientes a los ensayos realizados con 5 mL de reductor para la fase de estabilización.



**Figura 3.9.** Espectro de absorción de coloides de NP-Ag sintetizadas con 5 ml solución de NaBH<sub>4</sub> y estabilizadas con PVP 20 %, en el rango de longitud de onda de 350 a 600 nm

Para el caso específico de sistemas coloidales de NP-Ag, se sabe que la absorbancia registrada en ensayos de espectrofotometría UV-Vis es proporcional a la cantidad de NP-Ag que exista en el sistema. En la Figura 3.9 se aprecia que existe la dependencia mencionada entre la concentración y el tamaño de las NP-Ag. Para un diámetro de partícula de 36,3 nm se tiene un máximo de absorbancia de 2,046, para un diámetro de 40,9 se tiene 1,642 y finalmente para un diámetro de partículas 44,9 nm alcanza un máximo de 1,384. Al comparar los datos registrados para el primer y segundo ensayo se obtiene que un aumento de 4.6 nm en el diámetro genera una disminución en la absorbancia del 19,7 %, mientras que una variación menor en el tamaño de partícula, como la que se tiene entre los datos del segundo y el tercer ensayo, equivalente a 4 nm, genera una disminución menor en la absorbancia, para este caso la disminución es igual a 15,8 %.

Los resultados demuestran que la concentración de estos nanoelementos se ve afectado tanto por la cantidad de borohidruro de sodio añadido a la solución de nitrato de plata como por el tamaño que adopten las nanogeometrías, ya que el proceso de crecimiento por choque de cúmulos tiene asociada de forma inherente una disminución en la concentración. Este comportamiento se ejemplifica con mayor detalle en el ANEXO VI.

Debido a que la absorbancia de una muestra de NP-Ag tiene una correspondencia proporcional con la concentración de nanopartículas presentes en el medio, se puede relacionar el término de concentración con los datos de absorbancia obtenidos a partir de los resultados de espectrofotometría UV-Vis, a mayor absorbancia mayor concentración. Se corrobora que el comportamiento observado en la Figura 3.9 está en concordancia con lo esperado.

Dado que en la realidad es difícil obtener nanopartículas totalmente esféricas y soluciones totalmente monodispersas, la predicción de los resultados y el cálculo de concentraciones en coloides de NP-Ag son operaciones complejas cuando las NP-Ag han sido sintetizadas vía reducción química, ya que la construcción de las nanogeometrías obedece a procesos aleatorios, en donde cada nanoestructura crece de forma fortuita como consecuencia de su interacción con el medio y no

todas pueden crecer exactamente de la misma forma y al mismo tiempo. Además, a pesar de que se conocen bien los procesos químicos que dan lugar a la síntesis de NP-Ag, cualquier variación en el conjunto de parámetros involucrados puede alterar significativamente las restricciones de crecimiento que presenta el sistema y en consecuencia, los resultados finales. Esta característica, sumada a los errores experimentales, explican la variabilidad en los tamaños de las NP-Ag, los que resultaron distintos para niveles experimentales iguales a pesar de haber intentado seguir el mismo procedimiento para todos los ensayos.

Sobre el ancho de las curvas de absorción, en la Figura 3.9 se puede observar que la curva correspondiente a un tamaño promedio de 40,9 nm es más esbelta que la obtenida para NP-Ag con tamaño promedio de 44,9 nm. Esto sugiere que la primera muestra presenta una menor polidispersidad que la segunda; no obstante, los resultados presentados en la Tabla 3.6 muestran que, de forma contraria a lo esperado, para el tamaño de 40,9 nm, se obtuvo una polidispersidad mayor que para 44,9. De forma similar, la curva de absorción más amplia correspondiente a un tamaño promedio de 36,3 nm, no fue la de mayor polidispersidad. En consecuencia, no se puede establecer una relación tomando en cuenta solo estos dos parámetros.

Tabla 3.6. Dispersidad de tamaños en el sistema coloidal de NP-Ag obtenida medianteanálisis DLS para los ensayos correspondientes al tercer nivel experimental 5 mL deNaBH4 1 mM

Numero de Repetición	1	2	3
Tamaño de Nanopartícula (nm)	40,9	44,9	36,3
Polidispersidad	0,352	0,344	0,354

La dispersidad promedio obtenida para los tres casos es de  $0,350 \pm 0,005$  puntos, lo cual indica que existen una cantidad apreciable de nanopartículas que tienen tamaños por sobre y bajo la media estadística, pero que no existió mayor diferencia en los datos de dispersidad obtenidos entre repeticiones. Este resultado demuestra la reproducibilidad del experimento. Se debe tomar en cuenta que las nanopartículas más grandes tenderán a disminuir la concentración y en consecuencia el máximo de absorbancia, de acuerdo con el comportamiento explicado en la sección 3.1.2.3.

Las observaciones establecidas a lo largo de la sección 3.1 indican que para deducir cuál de los ensayos nos ofrece las nanopartículas más pequeñas y en mayor cantidad, se debe analizar la influencia de la cantidad de borohidruro de sodio en dos parámetros, la absorbancia del sistema y el tamaño de partícula que alcanzan las nanoestructuras. En cuanto a la polidispersidad, se demostró que este factor es independiente de la cantidad de reductor y que en general siempre se obtiene una polidispersidad aproximada de 0,35  $\pm$  0,005 puntos.

# 3.1.2.5 Selección de la solución de borohidruro de sodio para sintetizar nanopartículas de plata con las mejores características

En la Figura 3.10 se presentan los resultados del análisis de espectrofotometría UV-Vis realizado para los sistemas coloidales en función de la cantidad de borohidruro de sodio añadido, tomando en consideración el tamaño de nanopartículas promedio al que representan.

Se observa que los espectros poseen la forma característica de las curvas de absorción de nanopartículas cuasiesféricas, con máximos por sobre 1,4 puntos de absorbancia para valores mayores que 1 mL de borohidruro de sodio. Si bien, de forma muy general, este máximo va aumentando con la cantidad de reductor añadido, este aumento parece no estar en total concordancia con la modificación de la variable de diseño, ya que la absorbancia más alta se reporta para un nivel intermedio y no para la máxima cantidad de reductor utilizado.

En la sección 3.1.2.3 se explicó previamente que el máximo de absorbancia del espectro de absorción de un sistema coloidal de NP-Ag dependerá tanto de la concentración de los nanovolúmenes en el medio, como del tamaño que alcancen las partículas tras haber sido estabilizadas.



**Figura 3.10.** Espectro de absorción, en el rango de longitud de onda de 350 a 600 nm, para la tercera repetición de síntesis de NP-Ag sintetizadas con distintas cantidades de solución de NaBH<sub>4</sub> y estabilizadas con PVP

La menor banda de absorción plasmónica se obtuvo para el valor de 1 mL de reductor con un tamaño promedio de partícula de 51,0 nm, mientras que el valor más alto para la banda de absorción plasmónica se obtuvo para el ensayo con 5 mL de reductor, en el cual las nanopartículas se estabilizaron con un diámetro medio de 36,3 nm. Para los valores de 2,5 mL y 7,5 mL se obtuvieron bandas plasmónicas de absorbancia de 1,46 puntos y 1,41 puntos, y tamaños de nanopartículas de 43,7 nm y 45,8 nm respectivamente. Estos valores son muy similares a pesar de la diferencia que existe entre la cantidad de reductor añadido, sin embargo, los dos valores son mayores que los conseguidos en el primer nivel. Para el valor más alto de reductor, 10 mL de NaBH<sub>4</sub> se obtuvieron nanopartículas de 51,4 nm y una máxima absorbancia de 1,52 puntos.

Para el primer nivel se obtuvo la curva con menor altura ya que corresponde a 1 mL de reductor y a tamaños de nanopartículas grandes con respecto al tercer nivel, donde se obtuvieron nanopartículas de 36,3 nm con 5 mL de reductor. En consecuencia, a pesar de que este nivel no corresponde a la mayor cantidad de reductor añadido, corresponde a la banda más alta de absorbancia plasmónica.

Los niveles experimentales estudiados también se podrían expresar como relaciones molares en lugar de relaciones volumétricas. La relación molar entre el nitrato de plata y el borohidruro de sodio cambia a medida que se incrementa el contenido del reductor. En la Tabla 3.7 se especifican las relaciones molares finales alcanzadas para cada nivel experimental.

Muestra #	Solución AgNO <sub>3</sub> 1 mM (mL)	Solución NaBH4 2 mM (mL)	Relación molar
1		1,0	0,020
2		2,5	0,050
3	50	5,0	0,010
4	50	7,5	0,015
5		10,0	0,020

Tabla 3.7. Relación molar AgNO<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub> para cada nivel experimental

En función de todos los argumentos expuestos en estos capítulos, se decidió escoger el sistema coloidal de NP-Ag sintetizado a partir de 5 mL de solución 2 mM de borohidruro de sodio y 50 mL de solución 1 mM de nitrato de plata. Manteniendo una relación molar de 0,10 entre estas dos sustancias. Sin embargo, debido a que, tras un análisis estadístico adecuado de los resultados de la sección 3.1.2.3, se demostró que al trabajar con la solución de 2,5 mL se obtienen NP-Ag con tamaños similares a los obtenidos con 5 mL, y que demás, no se cuenta con un número mayor de repeticiones que las planteadas en la metodología para asegurar la representatividad de la información obtenida, el tamaño promedio de las nanopartículas se obtuvo con los datos de estas dos repeticiones y es equivalente a  $42,3 \pm 4,1$  nm.

### 3.2 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN LA ACTIVIDAD BACTERICIDA Y EN LA TRASPARENCIA DE LÁMINAS POLIMETILMETACRILATO.

# 3.2.1 Características ópticas de láminas de polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata

Las láminas plásticas del material virgen poseen una alta transparencia, sin embargo, tras la adición del coloide de NP-Ag, las láminas sintetizadas de PMMA adquirieron una tonalidad amarilla. En la Figura 3.11 se presenta una comparación visual de las características de las láminas desmoldadas para concentraciones en peso de 12,5 %, 25 % y 50 % de DMF con respecto al monómero MMA.



Figura 3.11. Láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag inmediatamente después del desmoldado (izquierda a derecha: 12,5 % en peso de DMF, 25 % en peso de DMF, solución 50 % en peso de DMF)

Como se esperaba inicialmente, se observa que la intensidad de la coloración aumenta en función de la cantidad de coloide de NP-Ag en la matriz polimérica. La coloración es un indicio de que las nanopartículas fueron estabilizadas de manera adecuada y se mantienen en el rango nanométrico. Para el caso del primer y tercer nivel se obtuvieron láminas con una tonalidad amarilla en las dos repeticiones realizadas. Para la segunda lámina, con un contenido de 25 % de DMF, se observa que adopta una coloración rojiza-verdosa dependiendo del ángulo en el que se la observe. Este fenómeno se presentó en las dos repeticiones realizadas por lo que la coloración podría tener cierta relación con la cantidad de nanopartículas presentes en el medio.

En la experimentación se observó que, para todos los casos, las láminas conservaron su transparencia inmediatamente después del desmolde, pero tras un periodo de entre dos y cuatro horas, las láminas comienzan a perder esta característica. Para el caso de la lámina con 12,5 % este efecto no es notorio, para el caso de la lámina 25 % se pierde la transparencia pero se mantiene cierta translucidez, para el caso de 50 % DMF la lámina se torna totalmente opaca. En la Figura 3.12 se presenta la evidencia de este comportamiento.



**Figura 3.12.** Láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag cinco horas después del desmoldado (izquierda a derecha: 12,5 % en peso de DMF, 25 % en peso de DMF, solución 50 % en peso de DMF)

La explicación más probable para este fenómeno radicaría en que la adición del coloide de NP-Ag genera un mayor contenido de DMF y esto fomenta la formación de dos fases dentro de las láminas. En un inicio, en el interior de los moldes de vidrio, el nanocompuesto PMMA con NP-Ag se encuentra sellado completamente con silicona y vidrio por lo que los vapores de DMF no pueden abandonar el polímero y la mezcla permanece formando una sola fase; en consecuencia, el polímero mantiene sus características de transparencia como se

observa en la Figura 3.11. Inmediatamente después de abrir los moldes las láminas comienzan un proceso de exudación del solvente, sin embargo, no toda la DMF puede ser expulsada y cierto porcentaje queda atrapado en la matriz polimérica formando burbujas que serían las responsables de la pérdida de transparencia observada en la Figura 3.12. Se debe tomar en consideración que la pérdida de transparencia no puede tener su origen en la organización de las cadenas poliméricas en estructuras cristalinas, ya que el PMMA es un polímero amorfo (Riva, 2008, p.172)

A continuación se muestra en la Figura 3.13 el seguimiento realizado al contenido de DMF en función del tiempo mediante espectrofotometría infrarroja. El punto 6 corresponde al valor medido tras el secado en la estufa a 50 °C.





Se puede afirmar que para todos los niveles el contenido de DMF se reduce, sin embargo siempre queda un remanente de este solvente. La lámina con mayor contenido de coloide de NP-Ag y en consecuencia mayor contenido de DMF, es la que sufre la mayor reducción con un 94,1 % de eliminación de DMF; mientras que la lámina con menor contenido presenta la reducción más baja con 50,7 %. La cuantificación de este remanente se realizó mediante un ensayo termogravimétrico para la lámina que presentó los mejores resultados bactericidas, con la finalidad de disponer de información para elaborar el balance de masa del proceso de fabricación. Se obtuvo como resultado que la lámina con 50 % en peso de contenido de coloide de NP-Ag posee un remanente del 19,5 % corresponde a DMF que se queda dentro del material. Todos los cálculos realizados se encuentran con mayor detalle en el ANEXO VII.

Con la finalidad de eliminar la mayor cantidad posible de solvente se procedió a realizar un secado de todas las láminas a 50 °C en una estufa durante un periodo de 8 h. Las características ópticas cualitativas tras el secado se presentan en la Figura 3.14. Se observa que tras someter las placas a esta operación, se recupera en cierto porcentaje la transparencia de las láminas de 25 % y 50 %, mientras que la lámina con 12,5 % de DMF no sufre mayores cambios.



**Figura 3.14.** Láminas de PMMA sintetizadas con distintas cantidades de solución NP-Ag después de un secado de 8 h a 50 °C (izquierda a derecha: 12,5 % en peso de DMF, 25 % en peso de DMF, solución 50 % en peso de DMF)

Para obtener datos cuantitativos se procedió a caracterizar las láminas mediante espectrofotometría UV-Vis. Los resultados se muestran en la Figura 3.15 y 3.16



Figura 3.15. Espectros de absorción UV-Vis de láminas PMMA/NP-Ag sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag



Figura 3.16. Espectros de transmisión UV-Vis de láminas PMMA/NP-Ag sintetizadas con distintas cantidades de coloide NP-Ag

Se observa en la Figura 3.15 que, a diferencia de la lámina de PMMA sin carga de coloide, el resto de gráficos presentan una pendiente en la curva de absorbancia que aumenta a medida que la longitud de onda disminuye. Debido a la disposición de información se analizará este comportamiento desde dos perspectivas, la absorbancia y la dispersión de luz de las muestras.

En cuanto a la absorbancia, es de esperarse que esta aumente a medida que se alcanzan la longitud de onda del máximo de resonancia plasmónico, próximo a los 410 nm, como consecuencia de la carga de NP-Ag en el polímero. Este comportamiento es muy evidente en la lámina con la mayor carga de coloide de NP-Ag correspondiente a 50 %. Para 25 % el máximo disminuye y la banda plasmónica se ensancha. Finalmente para la lámina con 12,5 % de contenido de colide de NP-Ag no se distingue un máximo y la curva se asemeja a la obtenida para el PMMA sin carga de colide.

Al cuantificar la pendiente en la segunda región, entre 800 nm y 500 nm, se obtuvo que para el nivel de 50 % la pendiente es de -0,0024 puntos, para 25 % la pendiente es de -0,0012 puntos, para 12,5 % la pendiente es de -0,003 puntos y para el PMMA sin carga la pendiente es de -0,0003. A partir de este último dato queda demostrado que la energía absorbida por el polímero en este rango es mínima, por lo que la explicación al incremento en la absorbancia para las muestras con carga de colide de NP-Ag estaría relacionado con la dispersión de luz que se produce en la matriz como efecto de la presencia de solvente, la misma que genera la formación de una segunda fase en forma de pequeña burbujas dentro de la matriz.

En la Figura 3.16 se observa que la lámina con el menor contenido de coloide de NP-Ag resulta ser la más transparente dejando pasar más del 50 % de la luz en el rango del espectro visible, sin embargo, no es comparable con un el PMMA sin carga de coloide NP-Ag, el cual posee transmitancias mayores que 90 % para todo el rango del espectro visible. La lámina con mayor contenido de coloide de NP-Ag y en consecuencia DMF, es la que impide el paso de la mayor cantidad de luz debido a que posee valores de transmitancia menores al 3 %.

A pesar del efecto adverso que ocasiona la adición de DMF en la transparencia de las láminas de PMMA, su uso es de suma importancia para garantizar la incorporación de las NP-Ag en la matriz polimérica y tener una mejor dispersión sin necesidad de procesos adicionales. La principal ventaja que engloba la utilización de DMF mediante el método planteado es la obtención del nanocompuesto de PMMA con pocas operaciones unitarias, entre las cuales la mayor parte son operaciones de mezclado.

Tras el desmoldado de las láminas se observó una disminución de las características mecánicas del material nanocompuesto para el caso de la lámina con 50 % de DMF, el material resultante se encontraba altamente plastificado, sin embargo, para para el caso de las láminas con contenido de 12,5 % y 25 % no se apreció que las propiedades mecánicas disminuyeran y se obtuvieron láminas totalmente rígidas. Esta característica puede deberse a que durante el proceso de polimerización, el jarabe de nanocompuesto ocupa todo el volumen del molde pero al evaporar la DMF, el material pierde parte de su masa, por lo que la lámina resulta menos densa con el mismo volumen, es decir que las cadenas poliméricas están más separadas y en consecuencia las propiedades mecánicas se reducen. A pesar de este inconveniente inicial, tras la evaporación de la DMF las láminas recuperan su rigidez.

# 3.2.2 Evaluación del efecto bactericida de láminas polimetilmetacrilato con nanopartículas de plata

La evaluación del efecto bactericida llevado a cabo demostró que efectivamente la adición a la matriz polimérica de NP-Ag dota al material de un efecto bactericida contra las bacterias pertenecientes al grupo de los coliformes. Para la concentración igual al 50 % en peso se obtuvo una disminución del 100 % de crecimiento en la superficie de las láminas plásticas. Para niveles menores a este no se observa dicho comportamiento. En las Figuras 3.17 se muestra una imagen representativa de los resultados obtenidos.



Figura 3.17 Efecto bactericida de láminas plásticas PMMA/NP-Ag con distintas cantidades de coloide NP-Ag

Se puede apreciar que, para las concentraciones de 12,5 % y 25 % de coloide NP-Ag si se produce un crecimiento bacteriano tanto en la superficie como en la parte periférica de las probetas. Para el caso de la probeta sintetizada con 50 % en peso no se obtuvo crecimiento en la superficie, y se distingue una zona de bajo crecimiento bacteriano alrededor de la probeta. Debido a que no se puede distinguir un halo de inhibición amplio como en otros estudios similares, no es posible realizar una comparación del efecto bactericida con otros medicamentos. (Shanmugam et al. 2006, p. 54; Kong y Jang, 2008, p. 2055).

La explicación para el efecto bactericida que presentan las láminas radica en el contenido de NP-Ag que esté presente en cada muestra. Se esperaba que dicho efecto aumentara con la adición de NP-Ag, sin embargo, los resultados demuestran que un efecto bactericida apreciable se obtiene a partir de una concentración mayor que 50 % en peso.

Debido a que en bibliografía no se encontraron menciones sobre la relación entre la concentración de NP-Ag en una matriz y su efecto bactericida, no fue posible contrastar la información obtenida. El resultado del contaje superficial de bacterias para todos los ensayos realizados se presenta en la Tabla 3.9. Para cada repetición se realizaron 2 réplicas con la finalidad de obtener resultados con mayor grado de confiabilidad.

Coloide NP-Ag % en peso	Repetición 1 UFC / probeta	Repetición 2 UFC / probeta	Promedio UFC / probeta
Blanco sin DMF	5,0	2,0	3,5
Blanco con DMF	3,0	1,0	2,0
12,5	8,0	1,5	4,8
25	3,0	2,0	2,5
50	0	0	0

**Tabla 3.8.** Contaje de colonias de coliformes sobre la superficie de probetas de 4 cm<sup>2</sup> de láminas de PMMA nanocompuestas con distintas cantidades de coloide NP-Ag

Replicas=3

Al comparar los resultados de las probetas con NP-Ag con las probetas utilizadas como blanco, se observa que el mayor porcentaje de reducción se obtuvo para la lámina con 50 % en peso de coloide NP-Ag, con una reducción bacteriana en la superficie del 100 %, mientras que el menor efecto bactericida fue para las láminas sintetiza con 12,5 % y 25 %. Los resultados generados poseen la tendencia esperada, mientras mayor es el contenido de NP-Ag, el nanocompuesto presenta la mayor actividad bactericida ya que se aumenta el número de elementos que pueden interactuar con los microrganismos, lo que aumenta la actividad bactericida del nanocompuesto.

Con respecto al contenido residual de DMF en las láminas de PMMA/NP-Ag, su influencia en la actividad bactericida del nanocompuesto fue monitoreada realizando probetas con DMF sin NP-Ag, en una concentración del 50 % en peso. Al comparar los resultados registrados en la Tabla 3.8, de las muestras blanco con y sin DMF, se observa que la presencia de DMF no genera ninguna influencia en la actividad bactericida del nanocompuesto.

Los resultados demuestran que las láminas plásticas de PMMA sintetizadas con una concentración de coloide de NP-Ag igual al 50 % en peso del material total, genera el mayor efecto bactericida, eliminando el 100 % de UFC de coliformes en comparación con una lámina de PMMA sin carga de NP-Ag.

### 3.3 DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PARA LA PRODUCCIÓN DE LÁMINAS DE POLIMETILMETACRILATO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

El dimensionamiento de los equipos fue establecido en dos etapas, la primera fue de ingeniería conceptual, donde se definieron la alternativa tecnológica y los recursos a utilizar. La segunda etapa correspondió a la elaboración de la ingeniería básica, donde se elaboraron los diagramas BFD y PFD necesarios para dimensionar los equipos involucrados en la fabricación.

#### 3.3.1 INGENIERÍA CONCEPTUAL

#### 3.3.1.1 Definición del producto

El proceso de producción planteado en este proyecto servirá para la fabricación de láminas plásticas, con efecto bactericidas, a partir de PMMA con NP-Ag con tamaño de  $42,3 \pm 4,1$  nm. Las láminas obtenidas tendrán 1,20 m de ancho, 1,80 m de largo y 5 mm de espesor y se las fabricará por moldeo en recipientes de vidrio.

Los equipos involucrados en el proceso de fabricación estarán dimensionados en función de una producción mensual de 350 láminas, aproximadamente el 9 % de las importaciones de PMMA en el año 2014, según el Banco Central del Ecuador. Esta información se presenta con mayor detalle en el ANEXO IV.

#### 3.3.1.2 Caracterización de la materia prima e insumos

Materia prima	Descripción
Nitrato de plata	Presentación en cristales con 99.9 % de pureza
Borohidruro de sodio	Presentación en polvo, con 98 % de pureza
Polivinilpirrolidona	Presentación en polvo con un peso molecular promedio de 40 000 g/gmol
Acrilato de metilo	Presentación en líquido sin inhibidor de polimerización.
Peróxido de benzoilo	Presentación en polvo con 50 % de pureza
Dimetilformamida	Presentación en líquido con un 99 % de pureza

 Tabla 3.9. Caracterización de la materia prima utilizada para la fabricación de láminas bactericidas a partir de PMMA/NP-Ag

**Tabla 3.10.** Caracterización de los insumos utilizados para la fabricación de láminasbactericidas a partir de PMMA/NP-Ag

Insumos	Descripción
Moldes de vidrio	Vidrio de 1,3 m de ancho, 1,9 m de largo y 0,005 m de espesor
Perfiles plásticos	PVC

#### 3.3.1.3 Selección de la alternativa tecnológica

Para establecer la secuencia de operaciones unitarias que constituirán el proceso de fabricación definitivo, se tomó como referencia el modelo experimental planteado en el capítulo dos del presente proyecto.

A continuación se muestra en la Figura 3.18 un diagrama de bloques con la metodología experimental seguida en la síntesis de las láminas plásticas. Esta secuencia de pasos constituyó la alternativa tecnológica utilizada para el desarrollo del proceso industrial, sin embargo, fue necesario un análisis detallado de cada etapa para seleccionar la configuración de equipos adecuada e identificar sus condiciones de operación.



Figura 3.18. Diagrama de bloques del proceso experimental de elaboración de láminas bactericidas a partir de PMMA y NP-Ag

 Selección de la alternativa tecnológica para la elaboración de soluciones precursoras

El primer paso para la fabricación del nanocompuesto es la preparación de las soluciones de estabilizante, reductor y precursor metálico que darán lugar a la formación de NP-Ag estables. Estos tres procesos se identifican como operaciones unitarias de mezclado.

Las condiciones de operación bajo las cuales se deben elaborar las tres soluciones se detallan en las Tablas 3.12, 3.13 y 3.14 respectivamente.

Temperatura operación	Ambiental
Presión operación	Atmosférica local
Solvente	N.N Dimetil formamida (DMF)
Soluto	Polivinilpirrolidona (PVP)
Agitación	Requiere agitación vigorosa
Estabilidad	Estable un vez sintetizada
Generación de vapores	El proceso no genera desprendimiento de vapores
Compatibilidad materiales *	La solución es compatible con recipientes de acero inoxidable 304, 316 y polietileno de alta densidad
Observaciones **	Para reducir el riesgo de explosión se debe mantener la mezcla por debajo de 58 °C

**Tabla 3.11.** Condiciones de operación para elaborar la solución de estabilizante 20 % dePVP y sus características químicas de compatibilidad

\* (Nueva era, 2014, p. 1)

\* (Mettler-Toledo, Inc., 2003, pp. 6,9)

\*\* (Universidad Complutense de Madrid, 2005, p. 6)

Temperatura operación	20 °C
Presión operación	Atmosférica local
Solvente	N.N Dimetil formamida (DMF)
Soluto	Borohidruro de sodio NaBH <sub>4</sub> (PVP)
Agitación	Requiere agitación regular
Estabilidad	Inestable, después de algunas horas de reposos pierde la actividad reductora
Generación de vapores	El proceso puede generar desprendimiento de hidrógeno
Compatibilidad materiales *	La solución es compatible con recipientes de acero inoxidable 304, 316 y polietileno de alta densidad
Observaciones **	Para reducir el riesgo de explosión se debe mantener la mezcla por debajo de 58 °C. La mezcla con ácidos o hidróxidos alcalinos genera un alto riesgo de explosión

**Tabla 3.12**. Condiciones de operación para elaborar la solución de reductor 2 mM deNaBH4 y sus características químicas de compatibilidad

\* (Nueva era, 2014, p. 1)

\*\* (Universidad Complutense de Madrid, 2005, p. 6,4)

Temperatura operación	Ambiental
Presión operación	Atmosférica local
Solvente	N.N Dimetil formamida (DMF)
Soluto	Nitrato de plata AgNO <sub>3</sub> (PVP)
Agitación	Requiere agitación regular
Estabilidad*	Requiere un periodo de maduración de 30 min
Generación de vapores	El proceso no genera desprendimiento de vapores
Compatibilidad materiales *	La solución es compatible con recipientes de acero inoxidable 304, 316 y polietileno de alta densidad
Observaciones **	Para reducir el riesgo de explosión se debe mantener la mezcla por debajo de 58 °C,

 Tabla 3.13. Condiciones de operación para elaborar la solución de reductor 1 mM de AgNO3 y sus características químicas de compatibilidad

\* (Nueva era, 2014, p. 1)

\* (Mettler-Toledo, Inc., 2003, pp. 6, 9,10)

\*\* (Universidad Complutense de Madrid, 2005, p. 6)

Para agilitar el proceso de elaboración de las soluciones, y reducir los riesgos existentes durante el despacho de DMF, se tendrá un tanque centralizado a partir del cual se realizará la distribución de solvente a todos los tanques de mezcla; este recipiente será dimensionado para abastecer la producción de dos meses como mínimo y será construido en acero inoxidable 304, mientras que las soluciones de reductor y estabilizante se elaborarán en tanques plásticos de polietileno de alta densidad (HDPE).

Selección de la alternativa tecnológica para la síntesis de soluciones de nanopartículas de plata estabilizadas

Para realizar la síntesis de NP-Ag con diámetro promedio de 42,3 ± 4,1, se establecieron dos posibles configuraciones de equipos:

 Elaborar la solución de precursor metálico, reductor y estabilizante en tres tanques de mezclado distintos, para posteriormente verter su contenido en la proporción adecuada en otro tanque, donde se realizará la síntesis de las nanopartículas  Elaborar las solución de estabilizante y la de agente reductor en dos tanques distintos para posteriormente verter su contenido en la proporción adecuada en otro tanque donde previamente se haya realizado la solución de la sal metálica precursora.

La primera opción involucra la adquisición de cuatro tanques, mientras que la segunda alternativa involucra la adquisición de tres. En consecuencia, la primera opción implica un mayor gasto económico y en infraestructura, mientras que la segunda opción implica incurrir en menores gastos sobre los aspectos mencionados. Se escoge la segunda alternativa para conformar parte del proceso definitivo. El tanque para realizar la solución del precursor metálico y la síntesis de NP-Ag será de acero 304 adecuado con un sistema de distribución para la alimentación y agitación. El proceso se realizará con base en la información presentada en la Tabla 3.15

 Tabla 3.14. Condiciones de operación para la síntesis de NP-Ag y sus características químicas de compatibilidad

Temperatura operación	Ambiental
Presión operación	Atmosférica local
Fase continua	Dimetilformamida (DMF)
Fase dispersa	Nanopartículas de plata ~ $42,3 \pm 4,1 \text{ nm}$ (NP-Ag)
Agitación	Requiere un mínimo de agitación
Estabilidad*	La solución no es estable hasta añadir Polivinilpirrolidona
Generación de vapores	El proceso genera desprendimiento de Hidrógeno
Compatibilidad materiales *	El sistema es compatible con recipientes de acero inoxidable 304, 316 y polietileno de alta densidad
Observaciones **	Para reducir el riesgo de explosión se debe mantener la mezcla por debajo de 58 °C,

\* (Nueva era, 2014, p. 1)

\* (Mettler-Toledo, Inc., 2003, pp. 6,9)

\* (Universidad Complutense de Madrid, 2005, p. 6)

El proceso a través del cual se logran obtener NP-Ag corresponde a una operación unitaria de reacción en donde los iones Ag<sup>+</sup> pasarán a ser átomos de plata Ag<sup>0</sup> por la acción del reductor.

El dimensionamiento se realizó tomando en cuenta una relación molar de 0,1 entre la cantidad de reductor y la cantidad de precursor metálico. Inmediatamente después de verter todo el contenido del agente reductor se debe proceder a estabilizar las NP-Ag mediante la adición de una solución de PVP 20 % en preso, y en una relación volumétrica de 1:10 con la solución de coloide NP-Ag

#### Selección de la alternativa tecnológica para la síntesis del jarabe precursor del nanocompuesto

Para realizar la síntesis del jarabe precursor del nanocompuesto se mezcla el coloide de NP-Ag con el PMMA pre polimerizado. La pre polimerización se realizará en un reactor metálico agitado con una chaqueta de calentamiento bajo las condiciones descritas en la Tabla 3.15, durante el periodo de tiempo necesario para alcanzar el grado de pre polimerización adecuado. Este parámetro fue determinado por espectrofotometría IR y se estableció en una relación entre las bandas correspondientes a la de los dobles enlaces y las bandas del enlace carbono-hidrógeno entre el rango de 1,3 y 1,7. Esta relación se alcanza aproximadamente tras una hora de operación.

Temperatura operación	Salida del tanque de pre polimerización
Presión operación	Atmosférica local
Solvente	Metilmetacrilato (MMA)
Soluto	Polimetilmetacrilato (PMMA)
Agitación	Requiere agitación vigorosa
Estabilidad*	Estable al terminar el proceso de polimerización
Generación de vapores	El proceso genera desprendimiento de vapores de MMA
Compatibilidad materiales *	La solución formada es compatible con recipientes de hierro y de vidrio
<b>Observaciones</b> **	Incompatible con oxidantes, peróxidos y bases fuertes.

 Tabla 3.15. Condiciones de operación para elaborar la solución de pre polímero y sus características químicas de compatibilidad

\* (Proindecsa, 2014, p. 8)

\*\* (Universidad Complutense de Madrid, 2005, p. 6)

La adición del coloide NP-Ag al pre polímero debe mantenerse en una proporción 1:1 en masa para obtener el efecto bactericida establecido en la sección 3.2.2. Las condiciones de esta etapa se detallan en la Tabla 3.16.

Temperatura operación	70 °C
Presión operación	Atmosférica local
Fase continua	Mezcla -MMA-PMMA-DMF
Fase dispersa	Nanopartículas de plata ~ 35.5 nm (NP-Ag)
Agitación	No requiere agitación
Estabilidad	El colide es estable
Generación de vapores	El proceso genera desprendimiento de vapores de MMA y DMF
Compatibilidad materiales *	El sistema es compatible con recipientes metálicos y de vidrio. Para el caso de recipientes metálicos se necesita aplicar un desmoldante.
<b>Observaciones</b> **	Incompatible con oxidantes, peróxidos y bases fuertes.

 Tabla 3.16. Condiciones de operación para elaborar el jarabe de nanocompuesto y sus características químicas de compatibilidad

\* Datos experimentales

\* (Proindecsa, 2014, p. 8)

\*\* (Universidad Complutense de Madrid, 2005, p. 6)

Para realizar el proceso de adición del coloide al pre polímero se plantearon dos posibles configuraciones de equipos:

- La mezcla del pre polímero de PMMA con el coloide de NP-Ag puede ser realizada en tres reactores independientes, uno destinado a la pre polimerización del PMMA, otro destinado a la elaboración de NP-Ag y el último destinado a servir como recipiente de mezcla de las dos sustancias.
- La mezcla del pre polímero de PMMA con el coloide de NP-Ag puede ser realizada en dos reactores, el primero destinado a la elaboración del pre polímero de PMMA y el segundo destinado a la síntesis de NP-Ag y a la mezcla con el PMMA
Se escoge la primera opción para garantizar que se alcancen las características deseadas, tanto en el sistema coloidal de NP-Ag como en el pre polímero de MMA. Adicionalmente, tener dos reactores independientes para cada síntesis permite disminuir los riesgos de contaminación e interferencia en estos procesos.

## Selección de la alternativa tecnológica para la síntesis de láminas plásticas de PMMA con nanopartículas de plata

Siguiendo con lo establecido en la Figura 3.18, el siguiente paso en la síntesis del nanocompuesto es la inyección del jarabe en los moldes; este proceso se realizará de forma manual. Los moldes necesariamente tendrán que ser placas de vidrio para asegurar la migración de las nanopartículas a las secciones más superficiales de la matriz polimérica.

Finalmente se procederá a terminar la pre polimerización sumergiendo los moldes en una piscina a 60° C durante 6 h, para luego desmoldar las láminas, secarlas a temperatura ambiente durante 1 semana y enviarlas a su secado final a 50 °C en un secador industrial para que recuperen la transparencia.

#### 3.3.2 INGENIERÍA BÁSICA

#### Descripción detallada del proceso

En el proceso de producción que se detalla a continuación se consideró que la elaboración de las 350 láminas de PMMA/NP-Ag se realizará mensualmente en siete lotes cada uno de 50 láminas. El primer paso para la fabricación de láminas bactericidas a partir de PMMA y NP-Ag es la preparación de las soluciones de estabilizante, reductor y precursor metálico ya que cada una tiene diferentes grados de estabilidad. Su preparación se puede sincronizar de tal forma que aproveche de mejor manera el factor tiempo de cada proceso.

La solución de estabilizante, cuyas características se mantienen sin importar el tiempo que trascurra desde su síntesis, debe ser la primera en elaborarse. A continuación se debe fabricar la solución de nitrato de plata que requiere un tiempo de maduración de 30 min, periodo en el cual se procede finalmente a realizar la fabricación de la solución de agente reductor, de manera que al terminar su elaboración, las dos soluciones anteriores estén listas para la síntesis de las nanopartículas.

La solución de estabilizante se fabrica en el tanque TQ-002, la solución 2 mM NaBH<sub>4</sub> se realiza en el tanque TQ-003 y la solución 1 mM AgNO<sub>3</sub> en el tanque TQ-004. Todas las soluciones se fabrican a temperatura ambiente y presión atmosférica local. La DMF utilizada como solvente para todos los casos proviene del tanque pulmón TQ-001. La adición de todos los solutos se realiza de forma manual pesando las cantidades de sólidos respectivas en una balanza.

Una vez sintetizadas las soluciones y trascurridos los intervalos de tiempo requeridos se procede a elaborar las NP-Ag, para lo cual se descarga la solución de reductor en el tanque TQ-004. Este proceso se realiza a través de una *spray ball* de distribución que permite la dosificación homogénea de este reactivo, de tal forma que se evite la concentración de especies de crecimiento en un solo punto de vertido. Adicionalmente, el recipiente está dotado de un sistema de agitación y deflectores que permiten una dispersión adecuada de las nanopartículas en formación.

La relación másica ente las solución de reductor y el precursor metálico es de 1:10. Inmediatamente después de terminar la adición de reductor se procede a añadir la solución de estabilizante en una proporción volumétrica de 1:10.

De forma paralela a la elaboración de las soluciones, se prepara el pre polímero en el tanque TQ-005 añadiendo la cantidad adecuada de monómero MMA y peróxido de benzoilo que actúa como iniciador de la reacción. La mezcla es calentada hasta 70 °C y se mantiene a esa temperatura hasta que por medio de espectrofotometría infrarroja se verifique que la mezcla ha alcanzado una relación molar de 1,3 entre los grupos carbonilo y los grupos metilo; esta condición se logra en un tiempo aproximado de 60 min.

Una vez alcanzado el grado de polimerización adecuado se bombea el jarabe hacia el tanque TQ-006 que opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, al mismo tiempo se bombea el coloide de NP-Ag estabilizadas. La relación en masa entre estas dos soluciones es de 1:1. Una vez concluido el vertido de las dos sustancias se agita durante 10 min y se procede a descargar la mezcla de nanocompuesto en moldes de vidrio.

Los moldes de vidrio tienes unas dimensiones de 1,25 m de ancho 1,9 m de largo y 5 mm de espesor. Las dimensiones de los moldes toman en cuenta que, por las condiciones inherentes al proceso, las láminas no tendrán un buen acabado en los bordes por lo que se debe proceder a cortarlos para obtener el producto final.

Los moldes se depositan uniformemente en una piscina de calentamiento TQ-007 que opera a una temperatura de 60 °C. Se deja reposar los moldes durante un periodo de 5 h. En esta etapa termina la polimerización de las láminas plásticas. Para mantener la temperatura del baño termostático homogénea y constante en los dos valores de temperatura establecidos se dispone de un sistema de bombeo que hace recircular el agua de la piscina TQ-007 constantemente; si la temperatura del sistema decae se pone en funcionamiento el intercambiador IC-001, y para regresar a la temperatura predeterminada.

Culminado el tiempo de curado, se retiran los moldes y se los lleva a una zona de secado donde se exponen las láminas a temperatura ambiente durante 3 días, periodo tras el cual se llevan los moldes a la cámara de secado, S-001, que opera a 50 °C. En estas dos etapas de secado se elimina la mayor parte de DMF que sirvió como medio de transporte de las NP-Ag a la matriz polimérica y se recupera en parte la translucidez de las láminas. Después de la evaporación se procede a retirar las láminas obteniendo finalmente un polímero sólido translucido de acrílico con actividad bactericida de un color amarillo característico.Como paso final las láminas acrílicas pasan por una cortadora C-001 para darles el acabado final y

conseguir que tengas las dimensiones finales de 1,20 m de largo, 1,8 m de ancho y 5 mm de espesor.

Las cantidades de reactivos utilizados en la fabricación de láminas PMMA/NP-Ag ,y las condiciones de operación de las corrientes involucradas se detallan a continuación en las Figuras 3.19 y 3.20, correspondientes a los diagramas BFD y PFD del proceso de fabricación del nanocompuesto PMMA con NP-Ag. Los cálculos del balance de masa y energía realizados se presentan en el ANEXO III. A partir del a descripción detallada del proceso de fabricación del nanocompuesto y de la información del balance de masa y las condiciones de operación, se procedió realizar la identificación y el dimensionamiento de los principales equipos que se requerirían en planta. En la Tabla 3.17 se detalla esta información.

Descripción	Cantidad	Proveedor	Capacidad*	Identificación
Tanques HDPE	2	Plastigama	250 L	TQ-002 TQ-003
Tanque INOX 304	2	Acindec	2 500 L	TQ-004 TQ-005
Tanque INOX 304	2	Acindec	5 000 L	TQ-001 TQ-006
Piscina	1	Particular	40,5 m <sup>3</sup>	TQ-007
Caldero	1	Coara	5 BHP	N/A
Intercambiador de calor	1	Acuatecnia	120 000 BTU/h	IC-001
Cortadora	1	Jinan Zhongke Equipment	1,30 x 2,50 m	C-001
Cámara de secado	1	H. Hildebrand Machinery	Prox. $40 \text{ m}^3$	S-001

 Tabla 3.17. Dimensiones y especificaciones de los principales equipos industriales requeridos para la fabricación de láminas PMMA/NP-Ag

\*La Capacidad está referida al parámetro de mayor importancia para el dimensionamiento









Tabla 3. 18. Propiedades de las corrientes especificadas en el diagrama PFD

-	5	°.	4	5	9	۲	~	6	10	11
L L S I	S	Γ	,	S	L	S	L	Г	Г	Γ
ocal Local Local Lo	Local Lo	Γc	ocal	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local
nbiente Ambiente Ambiente Am	Ambiente Am	Am	biente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	70	70
85,88 1 985,88 39,98 19	39,98 19	16	9,93	0,01	166,02	0,30	2026,17	2 026,17	2 026,17	4 052,34
FI	FI	Flı	ujo mási	ico por comj kg/mes	ponente					
85,88 1 985,88 15	15	15	9,94		166,01					
	-					0,30				
				0,01	0,01					
39,98 3	39,98 3	3	9,98							
								2 011,89		
			-						2 026,17	2 026,17
	-		!					14,28		
	-	'	1							
	i   	i	!	-	-		2 026,17	1	-	2 026,17
			l	1	-	1	-	1	1	1

\*A: ambiente; L: líquido; S: sólido

Numero de corriente	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Estado de Agregación	Γ	S	>	S	S	S	>	Γ	Γ	L
Presión atm	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local	Local
Temperatura °C	70	09	50	50	Ambiente	Ambiente	91	91	15	60
Flujo másico Total kg/mes	4 052,3	4 052,3	1 195,7	3 004,1	391,3	2 306,5	66,62	66,62	38 720	38 720
			Flujo	másico por kg/m	. component es	e				
Dimetilformamida		ł	1195,67				1	-	-	1
Nitrato de plata							1	1	1	-
Borohidruro de sodio							1	1	1	-
Polivinilpirrolidona							-		1	-
Metacrilato de metilo										
Polimetilmetacrilato	2 026,2	2 026,2		2 026,2	366,8	1659,3				
Peróxido de Benzoilo										
Agua							66,6	66,6	38 720	38 720
Coloide de NP-Ag	2 026,2	2 026,2		790,2**	$143,1^{**}$	647,1**				
Láminas plásticas ( unidades/mes)	350	350	350	350		350		-		1

Tabla 3. 18. Propiedades de las corrientes especificadas en el diagrama PFD (continuación...)

\*A: ambiente; L: líquido; S: sólido \*\*El coloide de NP-Ag se reduce por la eliminación de DMF pero el contenido de NP-Ag se mantiene constante

# 3.4 EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LOS COSTOS INVOLUCRADOS EN LA FABRICACIÓN DE LÁMINAS PLÁSTICAS DE POLIMETILMETACRILATO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

El costo de fabricación se obtuvo tomando en consideración el costo de la materia prima y de los servicios industriales requeridos mensualmente. A continuación se presentan en la en la Tabla 3.19 y Tabla 3.20 un resumen de esta información.

Descripción	Cantidad	Precio unitario USD	Precio total USD
Nitrato de Plata Presentación: 250 g	1	1 765,00	1 765,00
Nitrato de Plata Presentación: 50 g	1	418,50	418,50
Borohidruro de Sodio Presentación: 25 g	1	121,00	121,00
Polivinilpirrolidona Presentación: 5 Kg	8	1 030,00	8 240,00
Peróxido de Benzoilo Presentación: 500 g	5	86,90	434,50
SUB T	OTAL COM	PRAS	10 979, 50
Dimetilformamida* Presentación: 1000 Kg	2	1 100,00	2 200,00
Metacrilato de metilo* Presentación: 1000 Kg	2	1 500,00	3 000,00
SUB TOTAL COMPR	AS ANTES	DE IMPUESTOS	5 200,00
FODINFA (0,5 %)**			26,00
I.V.A. (12 %)**			627,12
Flete (MMA y DMF C	ontenedor d	le 20 pies)	1 700
Coste de puerto y tras	ado		1 500
SUBTOTAL IMPORT	CIONES		9 053,12
TOT	TAL MENSU	AL	20 032,12

 Tabla 3.19. Costos de materia prima e insumos utilizados para la fabricación de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag

\*La DMF y MMA no pagan aranceles

\*\* (Aduana del Ecuador, 2015)

Descripción	Cantidad	Precio unitario USD	Precio total USD
Agua	38,72 m <sup>3</sup>	1,55	60,02
Combustible	1 gal	1,03	1,03
Electricidad*	3 652,5 kWh	1,14	4 163,85
		TOTAL MENSUAL	4 224,90

 Tabla 3.20. Costos estimados de los servicios industriales utilizados para la fabricación de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag

Se puede observar que los principales costos de fabricación corresponden a la compra de nitrado de plata y a la importación de MMA y DMF desde China. A pesar que estos dos últimos productos son de los más baratos, al comparar su relación precio/cantidad con respecto al resto de productos involucrados en la fabricación, su importación desde China incrementa su precio en un 57 %, lo que ocasiona que esta copra equivalga aproximadamente a la mitad del desembolso de compras mensuales.

Al sumar el gasto mensual de insumos y de compras mensuales se obtuvo un costo preliminar de fabricación de cada unidad de 97,18 USD, tomando en cuenta la producción de 350 láminas mensuales. Al comparar los dos gastos involucrados en este cálculo se aprecia que la fabricación del material nanocompuesto no requiere el uso intensivo de recursos energéticos, por el contrario, su fabricación resulta barata desde este punto de vista.

Los cálculos realizados para obtener el costo de fabricación se los puede apreciar en el ANEXO IV.

Si se compara el precio de venta obtenido con la tabla actual de precios de láminas acrílicas de dimensiones similares, se observa que, para esta producción mensual, el precio unitario de fabricación es menor al precio actual en el mercado, por lo que se podría esperar que el producto sea bastante competitivo desde el punto de vista de su precio. Para el cálculo del costo unitario de producción no se tomaron en cuenta los costos indirectos así como tampoco el costo de la mano de obra debido a que estos parámetros están fuera del alcance de este proyecto.

Con base a la información presentada en el ANEXO IV, se consideró un precio de venta al público 125 USD por cada lámina, muy similar al precio actual en el mercado para láminas comunes de PMMA. Considerando la inversión detallada en la Tabla 3.21, un horizonte de proyecto de 10 años, y el precio fijado para la venta se obtuvieron los parámetros de rentabilidad especificados en la Tabla 3.22

Descripción	Cantidad	Precio unitario USD	Precio total USD
Tanques HDPE Capacidad 250 L	2	116,00	232,00
Tanque INOX 304 Capacidad:2500 L	2	9 447,00	18 894,00
Tanque INOX 304 Capacidad:5000 L	2	14 417,00	28 834,00
Piscina	1	126 000	126 000
Caldero	1	6 900,00	6 900,00
Intercambiador de calor y recirculación	1	5 693,00	5 693,00
SUB T	OTAL COM	PRAS	71 353,00
Cortador	1	6 558,00	6 558,00
Cámara de Secado	1	100 000,00	100 000,00
SUB TOTAL COMP	PRAS ANTE	CS DE IMPUESTO	106 558,00
ARANCEL (10 %) *			10 655,80
FODINFA (0,5 %)*			586,07
IVA (12 %)			117 799,87
SUB TOTAL			235 599,74
тот	AL INVERS	IÓN	308 752,74

 Tabla 3.21. Costos de los principales equipos utilizados para la fabricación de láminas plásticas de PMMA/NP-Ag

\* (Aduana del Ecuador, 2015)

Tabla 3.22. Parámetros económicos de rentabilidad del proyecto

TIR (%)	75,5
VAN (USD)	1 334 174

Como se observa, tras haber elaborado el flujo de caja se obtuvo un VAN positivo y un TIR de 75,5 %, estos resultados indican que tomando en cuenta solo los gastos de materia prima e inversión inicial, el proyecto es rentable para el horizonte planteado de 10 años. El valor positivo del VAN implica que para el horizonte planteado se recupera la inversión inicial y además se comienzan a percibir ganancias significativas. Por otro lado el porcentaje obtenido para la TIR implica que no existe mucho riesgo y que la ejecución del proyecto está justificado plenamente por las ganancias que se recibirán a futuro. Se debe tomar en cuenta que para la obtención del VAN, debido a la falta de respaldo bibliográfico al respecto de este tipo de proyectos, se consideró una tasa de interés equivalente a la que se puede obtener en un banco nacional, invirtiendo a plazo fijo.

La rentabilidad radica principalmente en los precios actuales del mercado, ya que el costo de fabricación de las láminas nanocompuestas resulta aproximadamente la mitad del costo de venta de láminas acrílicas con dimensiones similares y sin nanopartículas. Los resultados sugieren que las láminas de PMMA/NP-Ag son un producto competitivo en el mercado desde el punto de vista de la fabricación y su venta. En conclusión, tomando en cuenta las consideraciones establecidas el proyecto es rentable.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 CONCLUSIONES

- Se estableció exitosamente un método para la síntesis de láminas plásticas con actividad bactericida utilizando como matriz PMMA y NP-Ag como agente bactericida. Adicionalmente se demostró que el plástico sintetizado inhibe totalmente el crecimiento de coliformes en su superficie para un contenido de 50 % en peso del coloide de NP-Ag.
- Como resultado de la investigación realizada al respecto del efecto de la adición de estabilizante, se determinó que la concentración de NP-Ag crece en función del aumento de la concentración de PVP. Este efecto se estableció para una relación másica de 1:10 entre la solución de estabilizante y el coloide sintetizado. La máxima estabilización se alcanzó utilizando con una solución 20 % en peso de Polivinilpirrolidona. Este comportamiento se encuentra en concordancia con la bibliografía revisada.
- Como resultado de la investigación realizada al respecto del efecto de la adición de distintas cantidades de reductor, se concluyó que los tamaños de NP-Ag sintetizadas en DMF, a partir de soluciones 1 mM de nitrato de plata y 2 mM borohidruro de sodio 2 mM, fueron inferiores a 100 nm, y las nanopartículas más estables y pequeñas que se pudieron obtener tuvieron un tamaño promedio de 42,3 ± 4,1 nm.
- Al utilizar el método de síntesis de NP-Ag planteado en este proyecto, se demostró que el uso de DMF como medio portador de las nanopartículas, nitrato de plata como precursor metálico y borohidruro de sodio como agente reductor, se obtiene una polidispersidad promedio en la fase de síntesis igual a 0,335, y tras la adición del estabilizante la polidispersidad

promedio se incrementa a 0,347 puntos. Esta información corrobora el efecto estabilizador de la PVP.

- Al utilizar el método de síntesis de láminas plásticas PMMA/NP-Ag planteado en este proyecto y evaluar sus características ópticas en función de la cantidad de coloide de NP-Ag, se concluyó que las láminas plásticas pierden transparencia en función de la cantidad de coloide agregado. Las láminas con una concentración en masa equivalente al 50 %, poseen una transmitancia inferior al 5 % para todo el espectro de luz visible, dando como resultado un material que carece de transparencia, sin embargo, es el que mejor efecto bactericida presenta.
- Después de realizar un análisis económico preliminar, tomando en cuenta los costos de la materia prima y los costos de adquisición de los principales equipos involucrados en la fabricación del nanocompuesto PMMA/NP-Ag, se determinó que la ejecución de este proyecto es rentable considerando un precio de venta de 125 USD por cada lámina, bajo esta condición se obtuvo un VAN de 1 334 174 USD y un TIR de 75,5 % para un horizonte de proyecto de 10 años. El precio de venta planteado es similar a los manejados actualmente en la industria de la construcción.

#### 4.2 **RECOMENDACIONES**

Tras la determinación de la pérdida de transparencia del material en función de la adición de coloide de NP-Ag, se recomienda realizar un estudio para optimizar la transparencia del material y el efecto bactericida de las láminas PMMA/NP-Ag, disminuyendo la concentración de DMF en el coloide y aumentando la concentración de NP-Ag en el medio de síntesis.

- Debido a que se pudo observar durante la experimentación que la temperatura de reblandecimiento del material disminuía en función de la cantidad de coloide de NP-Ag agregado, se recomienda extender el estudio de la incorporación de coloide de NP-Ag en PMMA para determinar el efecto que genera en las propiedades mecánicas de la matriz.
- Como se evidencia en la sección 3.1.1 la cinética de estabilización de NP-Ag con PVP se ajusta de forma adecuada a una ecuación logarítmica; sin embargo, no se esperaba un comportamiento de esta naturaleza para tal sistema; por este motivo se recomienda ampliar el estudio del efecto del estabilizador de la PVP para corroborar si la cinética que sigue este proceso corresponde efectivamente a un comportamiento logarítmico.
- Debido a que el presente proyecto solo se enfocó en la incorporación de NP-Ag a una matriz polimérica de PMMA, se recomienda extender el estudio a otras matrices plásticas tanto hidrófobas como hidrofilias.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Abou El-Nour, K., Eftaiha, A., Al-Warthan, A. y Ammar, R. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, *3*, 135-140. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.04.008
- Aduana del Ecuador. (2015). Para importar. Recuperado de http://www.aduana.gob.ec/pro/to\_import.actionttp://www.acrilico-y-pol icarbonato.com/acrilico-extruido.html. (Agosto, 2015)
- Agabekov, V., Ivanova, N., Dlugunovich, V. y Vostchula, I. (2012). Optical properties of polyvinyl alcohol films modified with silver nanoparticles. *Journal of Nanomaterials, 2012*, 1-5. doi:10.1155/2012/206384
- Akhavan, A., Sheikh, N. y Beteshobabrud, R. (2010). Polymethylmethacrylate/Silver Nanocomposite Prepared by γ-Ray. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 4(50), 80-84. Recuperado de http://www.researchgate.net/publication/228482367\_ PolymethylmethacrylateSilver\_Nanocomposite\_Prepared\_by\_-Ray (Agosto,2014)
- Álvarez, J. (2013). Plata contra bacterias. Recuperado de http://www.labrujulaverde.com/2013/ 08/plata-contra-las-bacterias (Julio,2014)
- Ayala, N. (2010). Nanopartículas de plata como microbicidas: actividad y mecanismos de acción contra infección por el virus de inmuno deficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos (Disertación doctoral). Recuperado de la base de datos repositorio institucional de la Universidad Autónoma de Nuevo León. (2603)

- Bahador, A., Pourakbari, B., Ghorbanzadeh, R., Ohadian, S. y Sodagar, A. (2014). Anti-bacterial effects of polymethylmethacrylate with in situ generated silver nanoparticle on primary colonizers of human dental plaque and cariogenic bacteria. *Sciencedomain International- Annual Review & Research in Biology , 4*(10), 1587-1601. Recuperado de http://sciencedomain.org/download.php?f=Bahador4102013ARRB66 11 1.pdf&aid=3530. (Mayo, 2014)
- Betancourt, R., Paredes, A., Mata, M., Cabrera, C. y Puente, B. (2011). Propiedades antibacteriales de nanocompuestos de PS y PMMA con nanopartículas de plata (NAg) con potenciales aplicaciones en la prevención de enfermedades nosocomiales. *Ide@s CONCYTEG,* 6(72), 662-674. Recuperado de http://www.concyteg.gob.mx /ideasConcyteg/Archivos/72042011\_PROPIEDADES\_ANTIBACTERI ALES\_NANOCOMPUESTOS\_PS\_PMMA.pdf (Enero,2014)
- 9. Brydson, J. (2000). *Plastics Materials.* (7ma. ed.). Oxford: Butterworth Heinemann.
- Chen, C., Li, J., Luo, G., Xiong, Y. y Zhang, Q. (2012). Size-controlled in situ synthesis and photo-responsive properties of silver/poly(methyl methacrylate) nanocomposite films with high silver content. *Applied Surface Science*, 258(24), 10180–10184. doi:10.1016/j.apsusc. 2012.06.102
- Cienytech. (2003). Índices de refracción de algunos de los disolventes más comunes en cromatofrafía. Recuperado de http://www.cienyte ch.com/tablas/ Tabla-indices-refrac.pdf (Enero, 2014)
- Cienytech. (2003). Polaridad/Viscosidad/P. Ebullición Disolventes. Recuperado de http://ge-iic.com/files/fichas%20productos/Polaridad \_viscosidad\_ebullicion\_disolventes.pdf (Enero, 2014)

- Cruz, A., Rodríguez, M., López, J., Herrera, V., Orive, A. y Creus, A. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, *3*(2), 67-78. Recuperado de http://www.redalyc.org/pdf/3236/323627686007.pdf (Noviembre, 2013)
- Dong, P., Ha, C., Binh, L. y Kasbohm, J. (2012). Chemical synthesis and antibacterial activity of novel-shaped silver nanoparticles. *International Nano Letters, 2*(1), 2-9. doi:10.1186/2228-5326-2-9
- Etemadi, H. (2012). Silver nanoparticle polymer nanocomposites (Tesis de maestría). Recuperado de The University of Manchester Library (uk-ac-man-scw:159338)
- Gutiérrez, C. (2005). Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. Recuperado de http://www.inin.gob.mx/publicaciones/ docum entospdf/39% 20NANOPARTICULAS.pdf (Octubre,2013)
- Hahn, D. (2009). Light scattering theory. Recuperado de http://plaza.ufl.edu/dwhahn/Rayleigh%20and%20Mie%20Light%20S cattering.pdf (Febrero, 2014)
- Izquierdo, I. (2013). Adsorción y detección ultrasensible de sustancias de dopaje deportivo sobre nanopartículas plasmónicas (Disertación doctoral). Recuperado de la base de datos E-Prints Complutense. (17911)
- Koleva, M. (2008). Poly(methyl methacrylate) (PMMA). Recuperado de: http://webhotel2.tut.fi/projects /caeds/tekstit/ plastics/plastics\_PMMA
   .pdf (Marzo,2014)

- Kong, H. y Jang, J. (2008). Antibacterial properties of novel poly(methyl methacrylate) nanofiber containing silver nanoparticles. *Langmuir*, 24(5), 2051-2056. doi:10.1021/la703085e
- Kraynov, A. y Müller, T. (2011). Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. Recuperado dehttp://www.intechopen .com/books/applications-of-ionic-liquids-in-science-andtechnology/co ncepts-for-the-stabilization-ofmetal-nanoparticles-in-ionic-liquids. (Mayo,2014)
- Martínez , G., Niño, N., Martínez, F., Martínez, J. y Facundo, R. (2008). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journa of Nanoparticle Research, 10*(8), 1343–1348. doi:10.1007/s11051-008-9428-6
- Mettler-Toledo, Inc.(2003). Cuadro de resistencia química. Recuperado de http://ec.mt.com/dam/mt\_ext\_files/Editorial/Generic/2/chemical\_resist ance\_materials\_0x0002464400026aa2000594d4\_files/chemicalsp.p df (Enero, 2015)
- Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Anales de Química, 105*(1), 33-41. Recuperado de http://www.rseq.org/documentos/doc\_download/407-pag33-105-01 (Octubre, 2013)
- Morrison, R. y Boyd, R. (1998). *Química Orgánica* (5ta ed.). México: Pearson Educación
- Navarro, A. (2011). Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas molecualres (Disertación doctoral). Recuperado del repositorio institucional de la Universidad de Córdoba.(978-84-694-8021-2)

- Noguez, C. (2012). Cuando el futuro de la tecnología nos alcance. En Evento Ciencia y Sociedad, Mexico DF,Mexico. Recuperado de http://cisnex.amc.edu.mx/congreso/Ciencias\_Exactas/Fisica/Fisica\_A jonjoli/ponencias/Noguez\_pdf.pdf ( Noviembre, 2014)
- Nueva Era. (2014). *Polietileno*. Recuperado de http://www.rotomoldeos .com/polietileno.html (Enero, 2015)
- Oldenburg , S. (2014). Silver nanoparticles: Properties and Applications. Recuperado de http://www.sigmaaldrich.com/materialsscience/ nanomaterials/silv er-nanoparticles.html (Abril, 2014)
- 30. Pastoriza, I. y Liz, L. (2000). Reduction of silver nanoparticles in DMF: Formation of monolayers and stable colloids. *Pure and Applied Chemistry*, 72, 83-90. Recuperado de http://www.researchgate .net/publication/244742360\_Binary\_cooperative\_complementary\_na noscale\_interfacial\_materials.\_Reduction\_of\_silver\_nanoparticles\_in \_DMF.\_Formation\_of\_monolayers\_and\_stable\_colloids/file/60b7d52 94d6ca0c6ac.pdf (Abril, 2014)
- Polte, J., Tuaev, X., Wuithschick, M., Fischer, A., Thuenemann, A., Rademann, K. y Kraehnert, R. (2012). Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. ACS NANO, 6(7), 5791–5802. doi: 10.1021/nn301724z
- Poole, C. y Owens, F. (2007). *Introducción a la nanotecnología.* (1ra. ed.).
   Barcelona, España: Reverté.
- Prabhu , S., y Poulose, E. (2012). Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, 2(32),1-10. doi:10.1186/2228-5326-2-32

- Proindecsa. (2013). Tabla de resistencia química. Recuperado de http://www.fluinort.cl/2013/wp-content/uploads/2015/04/TABLA-QUIM ICA -GOMAS-Y-METALES.pdf (Enero, 2014)
- 35. Ramsden, J. (2009). *Essentials of nanotechnology*. Recuperado de http://bookboon.com/en/nano-technology-ebook (Noviembre, 2013)
- Ribeiro, A., Barbassa, L. y Dias de Melo, L. (2011). Antimicrobial biomimetics. En Cavrak, M. (Ed). *Biomimetic Based Applications* (pp. 229-284). Rijeka, Croacia: Intech.
- Riva, C. (2008). Selección de materiales en el diseño de máquinas. (1ra. ed.). Cataluña, España: Universidad Politécnica de Cataluña.
- Rodríguez, S. (2007). Obtención de nanopartículas y nanoordenamientos metálicos empleando la química de los compuestos de inclusión (Disertación doctoral). Recuperado de la base datos del repositorio de la Universidad de Chile. (2250/105243)
- Roldán, M., Frattini, A., De Sanctis, O. y Pellegri, N. (2005). Nanopartículas metálicas con formas diversas. ANALES AFA, 17(1), 212-217. Recuperado de http://anales.fisica.org.ar/journal/in dex.php/analesafa/article/download/186/207 (Noviembre, 2013)
- 40. Roldán, M., Troiani, H., Granada, M., De Sanctis, O. y Pellegri, N. (2008). Nanopartículas de Ag protegidas superficialmente con PVP. *ANALES AFA, 20*(1), 166-170.Recuperado de http://anales. fisica.org.ar/journal/index.php/analesafa/article/view/118( Noviembre, 2013)

- 41. Salager, J. (2007). Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos.
   Recuperado de http://www.firp.ula.ve/archivos/cu adernos
   /S614A.pdf?\_sm\_au\_ =iVV7r6 5MP4SHHqTj (Julio, 2014)
- Saleh, H., El-Hadedy, D., Meligi, G. y Afify, T. (2013). Synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/PVA nanocomposite. *Journal of Scientific Research, 5*(1), 151-160. doi:10.3329/jsr.v5i1.11828
- Sarkar, S., Dipankar, A., Kumar S. y Mostafa, G. (2007). Facile synthesis of silver nanoparticles with highly efficient anti-microbial property. *Polyhedron, 26*, 4419-4426. doi:10.1016/j.poly.2007.05.056
- Shameli, K., Ahmad, M., Yunus, W., Ibrahim, N., Rahman, R., Jokar, M. y Darroudi, M. (2010). Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity. *International Journal of Nanomedicine*,5(1), 573-579. Recuperado de http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pm c/articles/PMC2939702/pdf/ijn-5-573.pdf (Noviembre,2014)
- Shanmugam, S., Viswanathan, B. y Varadarajan, T. (2006). A novel single step chemical route for noble metal nanoparticles embedded organic–inorganic composite films. *Materials Chemistry and Physics*, 95(1), 51–55. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.05.047
- Shaw, R. (2013). Dynamic Light Scattering Training. Recuperado de http://149.171.168.221/partcat/wp-content/uploads/MalvernZetasizer-LS.pdf (Febrero,2014)
- Singh, N. y Khanna, P. (2007). In situ synthesis of silver nano-particles in polymethylmethacrylate. *Materials Chemistry and Physics*, 104(2), 367–372. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.03.026

- 48. Slistan, A. (2012). Determinación de los mecanismos de formación de nanopartículas de plata sintetizadas en etilen glicol utilizando caracterización teórica y experimental de la banda del plasmón (Disertación doctoral). Recuperado de la base de datos la Universidad de Sonora. (10604)
- Solomon, S., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A., Rutkowsky, S. y Boritz, C. (2007). Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *Journal of Chemical Education, 84*(2), 322-325. Recuperado de http://www.depretto.gov.it/files/documents/progetti/lauree-scientific he /Bibliografia-2.pdf (Octubre, 2013)
- 50. Soriano-Corral, F., Morales, G. y Acuña, P. (2011). Incorporación de nanopartículas de plata en poliestireno de alto impacto: efecto sobre la cinética de polimerización y la estructura morfológica. *Revista Iberoamericana de Polímeros, 12*(1), 116-124. Recuperado de http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/MAR11/soriano.pdf (Enero,2014)
- Tscharnuter, W. (2000). Photon correlation spectroscopy in particle sizing. *Encyclopediaof Analytical Chemistry*, 5469-5485. doi: 10.1002/9780470027318.a1512
- 52. Ultraplas. (2015). *Acrilico Extruido*. Recuperado de http://www.acrilico-ypolicarbonato.com/acrilico-extruido.html. (Junio, 2015)
- 53. Universidad Complutense de Madrid. (2005). Incompatibilidades entre productos químicos. Recuperado de http://www.ucm.es/data/cont/ docs/3-2013-02-18-3-INCOMPATIBILIDADES%20ENTRE%20PROD U CTOS%20QUIMICOS.pdf (Enero, 2015)

- Vodnik, V., Vukovié, J. y Nedeljkovié, J. (2009). Synthesis and characterization of silver—poly(methylmethacrylate) nanocomposites
   *Colloid & Polymer Science*, 287, 847-851. doi: 10.1007/s00396-009-2039-7
- Wang, H., Qiao, X., Chen, J., Wang, X. y Ding, S. (2005). Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *94*(2-3), 449–453. doi:10.1016/j.matchemphys .2005.05.005

ANEXOS

#### **ANEXO I**

# EJEMPLOS DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Ejemplo de cálculo de la cantidad de reactivos utilizados para el desarrollo de la parte experimental planteada en la sección 2.1.

Ejemplo cálculo: 100 ml de solución 1 mM AgNO3 en DMF.

 $PM AgNO_3 = 107,868 + 14,006 + (15,999 \times 3) = 169,871$ 

 $1mM AgNO_{3} \times \frac{1 \frac{mol}{l} AgNO_{3}}{1000 mM AgNO_{3}} \times \frac{169,83 g AgNO_{3}}{1 mol AgNO_{3}} \times 0,1 l = 0,01699 g AgNO_{3}$ 

Ejemplo de cálculo: 100 ml de solución 2 mM NaBH4 (Pureza 98%) en DMF

$$PM \ NaBH_4 = 22,989 + 10,811 + (1,008 \times 4) = 37,832$$
$$2mM \ NaBH_4 \times \frac{1 \frac{mol}{l} \ NaBH_4}{1000 \ mM \ NaBH_4} \times \frac{37,832 \ g \ AgNO_3}{1 \ mol \ AgNO_3} \times \frac{1}{0,98} \times 0,1 \ l$$
$$= 0,0077 \ g \ AgNO_3$$

Ejemplo de cálculo: 20 ml de solución 20 % peso de PVP en DMF Asumiendo la densidad de la solución como la densidad de la DMF

Densidad DMF = 0,95 
$$\frac{g}{cm^3}$$
  
20 ml DMF  $\times \frac{1 cm^3}{1 ml} \times \frac{0,95 g}{1 cm^3} = 19 g DMF$   
 $\frac{W_{PVP}}{W_{PVP} + W_{DMF}} = 0,2 \Rightarrow \frac{W_{PVP}}{W_{PVP} + 19} = 0,2 \Rightarrow W_{PVP} = 0,2W_{PVP} + 3,8$   
 $W_{PVP} = 4,75 g$ 

#### **ANEXO II**

# SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE MMA CON ESPECTROFOTOMETRÍA INFRAROJA

A continuación se presenta un resumen de la información obtenida mediante espectrofotometría IR al respecto del seguimiento de la reacción de polimerización de PMMA bajo las condiciones descritas en la sección 2.2.1

**Tabla AII.1.** Altura de las bandas de absorción infrarrojo ubicadas en 1 636,48 cm<sup>-1</sup> y 2 848,74 cm<sup>-1</sup> para muestras tomadas durante el proceso de polimerización de MMA en intervalos de 10 minutos

Muestra	Tiempo de Reacción min	Altura de la banda ubicada en 1 636,48 cm <sup>-1</sup>	Altura de la banda ubicada 2 848,74 cm <sup>-1</sup>	Relación B/A
PMMA 1	10	0,8631	0,4139	2,08
PMMA 2	20	0,7044	0,3681	1,91
PMMA 3	30	0,7151	0,3326	2,15
PMMA 4	40	0,1882	0,1123	1,67
PMMA 5	50	0,3481	0,2538	1,37



Figura AIL1. Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 1 941,7 cm<sup>-1</sup> a 1 435,9 cm<sup>-1</sup> para muestras tomadas durante el proceso de polimerización de MMA en intervalos de 10 minutos



Figura AII.2. Espectro de absorción infrarrojo en el rango de 3 948,7 cm<sup>-1</sup> a 2 153,8 cm<sup>-1</sup> para muestras tomadas durante el proceso de polimerización de MMA en intervalos de 10 min

#### **ANEXO III**

# EJEMPLOS DE CÁLCULO PARA EL BALANCE DE MASA Y ENERGÍA

#### Producción Mensual

Volumen del molde (considerando 5 cm como factor de seguridad)

 $V_m = 1,25 \ m \ \times 1,90 \ m \ \times \ 0,005 \ m = 0,012 \ m^3$ 

Muestra	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Volumen (cm <sup>3</sup> )	Masa (g)	Densidad (cm <sup>3</sup> /g)
1	44,6	86,30	4,3	16,55	16,73	1,01
2	55,9	71,10	4,4	17,46	17,55	1,01
3	55,9	18,25	5,0	5,10	6,07	1,19
4	18,5	17,55	4,6	1,49	1,60	1,07
5	17,4	17,30	4,6	1,38	1,38	1,00
6	18,15	16,45	4,4	1,31	1,26	0,96
7	44,6	86,30	4,3	16,55	16,73	1,01
		Pron	nedio			1,04

Tabla AIII.1. Densidad de láminas PMMA/NP-Ag

Para un volumen de producción mensual de 350 láminas,

 $V_p = 0,012 \ m^3 \times 350 = 4,16 \ m^3$ 

De la Tabla AVI.2 la densidad de material es aproximadamente 1,0 g/cm3, la densidad del coloide es 0.95 g/cm3 se considerará el valor promedio para realizar el balance de masa

$$M_{p} = V_{p} \times \rho_{p}$$

$$M_{p} = 4,16 \frac{m^{3}}{mes} \times 975 \frac{kg}{m^{3}} = 4322,5 \frac{kg}{mes} = 4,32 \frac{ton}{mes}$$

Año	Toneladas*
2009	102,74
2010	48,68
2011	88,09
2012	45,96
2013	87,68
2014	524,83
PROMEDIO	149,66

Tabla AIII.2. Importaciones de PMMA en el periodo 2009 – 2014

\*Fuente: Banco Central del Ecuador

De la Tabla AVI.I resulta 4,05  $\frac{ton}{mes} \approx 9 \%$  importaciones de 2014

Balance de materia para determinar la cantidad de monómero y coloide de nanopartículas de plata requeridas mensualmente

De los resultados se obtiene que el nanocompuesto debe ser sintetizado con 50 % una concentración de 50 % en peso de colide de NP-Ag

$$M_{MMA=} = 0.5 \times 4\ 052.50 \frac{kg}{mes} = 2\ 026.17 \frac{MMA}{mes}$$
$$M_{Coloide\ NP-Ag=} 0.5 \times 4\ 080 \frac{kg}{mes} = 2\ 026.17 \frac{kg\ Coloide\ NP-Ag}{mes}$$

# Balance de materia para determinar la cantidad de solución precursora, reductora y estabilizante

De acuerdo a los resultados, tomando como ejemplo de cálculo una solución elaborada a partir de 50 mL de solución AgNo3, 5 mL de solución. Debido a que se trabaja con soluciones muy diluidas, se puede aproximar sus densidades a la de la DMF pura. El proceso también requiere la adición de 5.5 mL de solución estabilizante con una densidad de 1,19 g /cm<sup>3</sup>.

$$\begin{split} M_{p} &= V_{Sol.NaBH_{4}} \times \rho_{DMF} + V_{Sol.AgNO_{3}} \times \rho_{DMF} + V_{Sol.PVP} \times \rho_{PVP} \\ M_{p} &= 5 \ cm^{3} \times 0.95 \ \frac{g}{cm^{3}} + 50 \ cm^{3} \times 0.95 \ \frac{g}{cm^{3}} + 5.5 \ cm^{3} \times 1.04 \ \frac{g}{cm^{3}} \\ M_{p} &= 59.95 \ g \\ \% \ M_{Sol.NaBH_{4}} &= \frac{M_{Sol.NaBH_{4}}}{M_{p}} = \frac{5 \ cm^{3} \times 0.95 \ \frac{g}{cm^{3}}}{57.75 \ g} = 8.2 \ \% \\ \% M_{Sol.AgNO_{3}} &= 81.9 \ \% \\ \% M_{Sol.NaBH_{4}} &= M_{Coloide \ NP-Ag} \times \% \ M_{Sol.NaBH_{4}} = 166.02 \ \frac{kg}{mes} \\ M_{Sol.AgNO_{3}} &= M_{Coloide \ NP-Ag} \times \% \ M_{Sol.AgNO_{3}} = 1 \ 660.22 \ \frac{kg}{mes} \\ M_{Sol.PVP} &= M_{Coloide \ NP-Ag} \times \% \ M_{Sol.PVP} = 1 \ 99.93 \ \frac{kg}{mes} \end{split}$$

Balance de materia para determinar la cantidad de nitrato de plata requerido mensualmente

## Solución 0,001 M de AgNO3

$$M_{AgNO_3} = \frac{M_{Sol.AgNO_3}}{\rho_{DMF}} \times C_{AgNO_3} \times PM_{AgNO_3}$$

$$M_{AgNO_3} = \frac{1\,660,22\,kg_{Sol.AgNO_3}}{0,95\,\frac{kg\,_{Sol.AgNO_3}}{L}} \times 0.001\,\frac{mol_{AgNO_3}}{L} \times 169,87\,\frac{g_{AgNO_3}}{mol_{AgNO_3}} = 0,3\,\frac{kg}{mes}$$

$$M_{DMF_1} = M_{Sol.AgNO_3} - M_{AgNO_3} = 1671,6 - 0,3 = 1\,659,93\,\frac{kg}{mes}$$

Balance de materia para determinar la cantidad de borohidruro de sodio requerido mensualmente

Solución 0,002 M de NaBH4

$$M_{NaBH_4} = \frac{M_{Sol.NaBH_4}}{\rho_{DMF}} \times C_{NaBH_4} \times PM_{NaBH_4}$$

$$M_{NaBH_4} = \frac{166,02 \ kg_{Sol.NaBH_4}}{0,95 \ \frac{kg_{Sol.NaBH_4}}{L}} \times 0.002 \ \frac{mol_{NaBH_4}}{L} \times 37,83 \ \frac{g_{NaBH_4}}{mol_{NaBH_4}} = 0,01 \ \frac{kg}{mes}$$
$$M_{DMF_2} = M_{Sol.NaBH_4} - M_{NaBH_4}$$
$$M_{DMF_2} = 166,02 - 0,01 = 166,01 \ \frac{kg}{mes}$$

Balance de materia para determinar la cantidad de PVP requerida mensualmente

$$M_{PVP} = M_{Sol.PVP} \times C_{PVP}$$

$$M_{PVP} = 199,93 \frac{kg_{Sol.PVP}}{mes} \times 0,2 \frac{kg_{PVP}}{kg_{Sol.PVP}} = 39,98 \frac{kg}{mes}$$

$$M_{DMF_3} = M_{Sol.NaBH_4} - M_{PVP} = 199,93 - 39,98 = 159,94 \frac{kg}{mes}$$

Balance de materia para determinar la cantidad DMF requerida mensualmente

$$M_{DMF_T} = M_{DMF_1} + M_{DMF_2} + M_{DMF_3}$$
$$M_{DMF_T} = 1\,659,93\frac{kg}{mes} + 166,01\frac{kg}{mes} + 1\,59,94\frac{kg}{mes} = 1\,985,88\frac{kg}{mes}$$

Balance de materia para determinar la cantidad de peróxido de benzoilo requerido mensualmente

$$\begin{split} M_{Iniciador} &= \frac{M_{MMA} \times C_{iniciador}}{(1 - C_{iniciador})} \\ M_{Iniciador} &= 2\ 026, 17\ \frac{kg_{MMA}}{mes} \times 0,007\ \frac{kg_{Iniciador}}{kg_{MMA}} \times \frac{1}{1 - 0,007} \\ M_{Iniciador} &= 14, 28\frac{kg}{mes} \end{split}$$

Balance de energía para la pre polimerización de MMA, Tamb = 20 °C

 $2\ 026,172\ \frac{kg}{mes} \times 1500\ \frac{J}{kg\ ^{\circ}C} \times (60-20)\ ^{\circ}C = M_{vapor} \times 2\ 281,04\ \frac{KJ}{kg} \times \frac{1\ 000\ J}{1\ kJ}$  $M_{vapor} = 66,62\ \frac{kg\ vapor}{mes}$  $M_{MA+iniciador} \times cp_{MMA} \times \Delta T = M_{diesel} \times P_{diesel}$  $2\ 026,172\ \frac{kg}{mes} \times 1\ 500\ \frac{J}{kg\ ^{\circ}C} \times (60-20)\ ^{\circ}C = M_{combustible} \times 43\ 000\ 000\ \frac{J}{kg}$  $M_{diesel} = 2,82\ \frac{kg\ diesel}{mes}$  $V_{diesel} = 2,82\ \frac{kg\ diesel}{mes} \times \frac{L}{0,85\ kg} = 3,33\ \frac{L\ diesel}{mes} \approx 1\frac{1\ gal\ diesel}{mes}$ 

 $M_{MMA+iniciador} \times cp_{MMA} \times \Delta T = M_{vapor} \times \lambda_{vapor}$ 

Balance de energía para el calentamiento de la piscina, Tamb = 15 °C

Dimensiones de la piscina: 9 m de largo, 3 de ancho, 1,50 de profundidad.  $V_{total \ piscina} = 9 \times 3 \times 1,50 = 40,5 \ m^3$ 

Dimensiones de los moldes: 1,25 m de ancho, 1.90 m de largo, 1,5 cm de espesor  $V_{moldes} = 1,25 \times 1,90 \times 0,015 = 0,0356 m^3$  $V_{total moldes} = 0,0356 \times 50 = 1,78 m^3$ 

Volumen de agua utilizado en cada lote de fabricación de 50 láminas:  $V_{moldes} = 1,25 \times 1,90 \times 0,015 = 0,0356 m^3$   $V_{total moldes} = 0,0356 \times 50 = 1,78 m^3$   $V_{util piscina} = V_{total piscina} - V_{total moldes} = 38,72 m^3 = 38720 Kg de agua$   $E_{calentmaiento} = M_{util piscina} \times cp_{Agua} \times \Delta T$  $E_{vapor} = 38720 Kg \times 4,18 \frac{kJ}{kg °C} \times (60 - 15) °C = 7283232 kJ \approx 6900000 BTU$ 

Para el modelo de bomba de calor Ultra Temp 120 H/C con una capacidad de 120 000 BTU/h

$$Tiempo \ de \ calentmaiento = \frac{6\ 900\ 000\ BTU}{120\ 000\ \frac{BTU}{h}} = 57,5\ h$$

Consumo eléctrico de los principales equipos de la planta

Tabla AIII.3. Consumo eléctrico de los principales equipos de la planta de fabricación

Equipo	Cantidad	Potencia (kW)	Uso (h)	Consmo (kWh)
Cámara de secado	1	18,0	35	630,0
Piscina	1	6,5	450	2 925,0
Motores	5	1,5	15	22,5
Cortadora	1	1,5	50	75,0
		Total		3 652,5

\*Fuente: Banco Central del Ecuador

Balance de materia para determinar la cantidad de DMF evaporada

A partir de la información de Tabla AVI.4

 $DMF_{residual} = M_p \times 0,195$ 

 $DMF_{residual} = 4\ 052,344\ kg \times 0,195 = 790,21\ \frac{kg}{mes}$ 

 $DMF_{evaporada} = M_{DMF_T} - DMF_{residual}$ 

 $DMF_{evaporada} = 2\ 026,17\ \frac{kg}{mes} - 790,21\ \frac{kg}{mes} = 1\ 195,67\ \frac{kg}{mes}$ 

## **ANEXO IV**

## CALCULOS DEL ANÁLISIS ECONÓMICO

	(Latos precios no inci	dych iv/i)	
	LECHOSO	CRISTAL	COLOR
AMINA PLANA			
1.20 x 1.80 x 2.00 mm.	\$47.40	\$49.90	\$52.39
1.20 x 1.80 x 2.50 mm.	\$58.66	\$61.75	\$64.83
1.20 x 1.80 x 3.00 mm.	\$68.97	\$72.60	\$76.23
1.20 x 1.80 x 4.00 mm.	\$91.01	\$95.80	\$100.59
1.20 x 1.80 x 5.00 mm.	\$112.58	\$118.50	\$124.43
1.20 x 1.80 x 6.00 mm.	\$133.67	\$140.71	\$147.74
1.20 x 1.80 x 9.00 mm.	\$200.51	\$211.06	\$221.61
1.20 x 1.80 x 12.00 mm.	\$267.34	\$281.41	\$295.48
1.20 x 1.80 x 15.00 mm.	\$334.18	\$351.77	\$369,36
1.20 x 1.80 x 20.00 mm.	\$445.57	\$469.02	\$492.47

Figura AIV.1. Precios vigentes para láminas acrílicas de una empresa local

Costo unitario del producto

$C_U =$	Costo Producción	340 13,02 USD	- 07 10	USD
	numero de láminas producidas	350 láminas	= 97,10	láminas
		Inversión	-308752,74	
-----	----------	------------	--------------	--
Año	Ingresos	Egresos	Total	
	(USD)	(USD)	(USD)	
1	525 000	291 084,19	233 915,81	
2	525 000	291 084,19	233 915,81	
3	525 000	291 084,19	233 915,81	
4	525 000	291 084,19	233 915,81	
5	525 000	291 084,19	233 915,81	
6	525 000	291 084,19	233 915,81	
7	525 000	291 084,19	233 915,81	
8	525 000	291 084,19	233 915,81	
9	525 000	291 084,19	233 915,81	
10	525 000	291 084,19	233 915,81	
		VAN	1 334 174,01	
		TIR	75,5 %	

**Tabla AIV.1.** Flujo de caja proyectado para la ejecución de la planta de fabricación deláminas PMMA/NP- para un horizonte de 10 años

### ANEXO V

# HISTOGRAMAS DE TAMAÑOS NANOPARTÍCULAS DE PLATA OBTENIDOS CON DLS PARA TODOS LOS SISTEMAS COLOIDALES SINTETIZADOS

A continuación se presenta un ejemplo de histogramas obtenidos durante el desarrollo experimental descrito en la sección 2.1.1. En todos los casos el primer histograma corresponde al obtenido para la etapa de síntesis y el segundo, la etapa de estabilización.



**Figura AV.1.** Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 1 mL de NaBH<sub>4</sub> a 50 mL de AgNO<sub>3 (1ra</sub> repetición)



**Figura AV.2.** Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 2,5 mL de NaBH<sub>4</sub> a 50 mL de AgNO<sub>3 (1ra</sub> repetición)



**Figura AV.3.** Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 5 mL de NaBH<sub>4</sub> a 50 mL de AgNO<sub>3 (1ra</sub> repetición)



**Figura AV.4.** Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 7,5 mL de NaBH<sub>4</sub> a 50 mL de AgNO<sub>3 (1ra</sub> repetición)



**Figura AV.5.** Histograma de NP-Ag obtenidos a partir de la adición de 10 mL de NaBH<sub>4</sub> a 50 mL de AgNO<sub>3 (1ra</sub> repetición)

### **ANEXO VI**

## DEMOSTRACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE LA COCNETRACIÓN COMO CONSECUENCIA DEL CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS

Para explicar la relación existente el tamaño de las NP-Ag y su concentración podemos tomar como ejemplo un sistema en donde, ya no exista generación de átomos, es decir la adición del reductor a la solución de sal metálica haya culminado. Para un instante de tiempo, si se asume que se han obtenido partículas completamente esféricas, monodispersas y sumiendo que la densidad del nanomaterial no varía, se puede deducir una ecuación sencilla para describir la variación de la concentración de las Np-Ag en función del incremento de su radio:

La concentración inicial de NP-Ag, Co, con radio ro será

$$C_o \propto \frac{V_t}{V_o V_s}$$
 [AVI.1]

### En donde:

Vt: volumen total de nanopartículas formadas hasta agotar el agente reductor Vo: volumen individual de la nanopartícula formada en la fase de síntesis Vf: volumen final de la nanopartícula formada en la fase de estabilización Vs: volumen del medio dispersante

La concentración final de NP-Ag,  $C_f$ , con radio  $r_f$  para un tiempo t<sub>2</sub> es

$$C_f \propto \frac{V_t}{V_f V_s}$$
 [AVI.2]

EL volumen de una nanopartícula esférica será igual a:

$$V_{o,f} \propto \frac{4}{3}\pi r_{o,f}^{3}$$
 [AVI.3]

Remplazando [3.3] en [3.1] y [3.2] y luego dividiendo se obtiene

$$C_f \propto C_o \left(\frac{r_o}{r_f}\right)^3$$
 [AVI.4]

Como en el crecimiento necesariamente implica que el radio final será mayor que el radio inicial, la ecuación 3.6 de muestra que la concentración debe disminuir

## **ANEXO VII**

# SEGUIMIENTO DE LA ELIMINACIÓN DE DMF EN LÁMINAS PLÁSTICAS DE PMMA CON NANOPARTÍCUALS DE PLATA

**Tabla AVII.1.** Altura de las bandas de absorción infrarrojo ubicadas en 1669,44 cm<sup>-1</sup> y 2848,74 cm<sup>-1</sup> para láminas de PMMA/NP-Ag sintetizadas con un contenido 12,5 % en peso de coloide de NP-Ag

Muestra	Tiempo de Secado (días)	Altura de la banda ubicada en 1 669,44 cm <sup>-1</sup>	Altura de la banda ubicada en 1 723,35 cm <sup>-1</sup>	Relación	Reducción DMF (%)
PMMA 12,5 % T1	0	0,8228	0,498	0,61	0,0
PMMA 12,5 % T2	1	0,982	0,4516	0,46	24,0
PMMA 12,5 % T3	2	0,9314	0,3497	0,38	38,0
PMMA 12,5 % T5	5	1,2159	0,4248	0,35	42,3
PMMA 12,5 % T6	Secado a 55°C	1,0078	0,3009	0,30	50,7





**Tabla AVII.2.** Altura de las bandas de absorción infrarrojo ubicadas en 1 669,44 cm<sup>-1</sup> y 2 848,74 cm<sup>-1</sup> para láminas de PMMA/NP-Ag sintetizadas con un contenido 25 % en peso de coloide de NP-Ag

Muestra	Tiempo de exposición (días)	Altura de la banda ubicada en 1 669,44 cm <sup>-1</sup>	Altura de la banda ubicada en 1 723,35 cm <sup>-1</sup>	Relación	Reducción DMF (%)
PMMA 25 % T1	0	0,773	1,0140	1,31	0,0
PMMA 25 % T2	1	0,9956	1,2054	1,21	7,7
PMMA 25 % T3	2	1,0048	1,0003	1,00	24,1
PMMA 25 % T5	5	1,3461	0,6658	0,49	62,3
PMMA 25 % T6	Estufa	1,3659	0,1451	0,11	91,9





<b>Tabla AVII.3.</b> Altura de las bandas de absorción infrarrojo ubicadas en 1 669,44 cm <sup>-1</sup> y
2 848,74 cm <sup>-1</sup> para láminas de PMMA/NP-Ag sintetizadas con un contenido 50 % en peso
de coloide de NP-Ag

Muestra	Tiempo de Secado días	Altura de la banda ubicada en 1 669,44 cm <sup>-1</sup>	Altura de la banda ubicada en 1 723,35 cm <sup>-1</sup>	Relación	Reducción DMF (%)
PMMA 50 % T1	0	1,3172	0,8286	0,63	0,0
PMMA 50 % T2	1	1,3470	0,3475	0,26	59,0
PMMA 50 % T3	2	1,4705	0,5582	0,38	39,7
PMMA 50 % T5	5	1,0863	0,2671	0,25	60,9
PMMA 50 % T6	Estufa	1,3659	0,0503	0,04	94,1









Muestra	Muestra Cantidad DMF % en peso	
1	17,3	
2	22,2	10.5
3	16,8	19,5
4	21,5	

Tabla AVII.4. Contenido final de DMF en láminas plásticas PMMA/NP-Ag