

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**“SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMO
RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS CON ACTIVIDAD
ANTIMICROBIAL”**

Tesis para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería

PRESENTA:

Alexis Alejandro Salazar Navarro

Director de tesis:

Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, Baja California, Agosto 2021

Agradecimientos.

Me gustaría dedicar y agradecer el siguiente trabajo de tesis realizado en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California a las personas y organizaciones que directa e indirectamente fueron fundamentales para su desarrollo.

Al Dr. Benjamín Valdez por aceptarme como uno de sus estudiantes de maestría, por su enseñanza y acompañamiento durante este tiempo, por apoyar mi formación, por incentivar a generar un pensamiento crítico y autodidacta, por aconsejarme académica y personalmente, así como por motivarme e impulsarme a seguir adelante y buscar nuevos retos.

Al Instituto de Ingeniería por abrirme sus puertas y permitirme conocer personas maravillosas, así como poder desarrollar el proyecto en sus instalaciones con la asesoría, apoyo y acompañamiento de sus áreas de investigación que hicieron posible este proyecto. Al CONACyT por su apoyo, apertura y motivación para que jóvenes recién egresados logren sus estudios de posgrado.

A mi familia por su apoyo en todas las etapas de mi vida, por su amor incondicional, por siempre confiar en mí. A mi padre por enseñarme a no rendirme, a mi madre por su paciencia y motivación, a mis hermanos por sus consejos y a mi sobrina Romina por alegrar mis días.

A Carlos, por acompañarme desde la licenciatura, por su escucha, paciencia y apoyo en cada proyecto de vida que le comparto, por alegrarme e impulsarme a descubrir cosas nuevas. A Angel y Nallely por todos los días darme nuevos retos y aprendizajes. A mis amigos, André, Sofía y Rafael por su apoyo incondicional durante estos años.

Sin todos ustedes este trabajo no sería posible, mi completa gratitud hoy y siempre.

Índice de contenido.

ÍNDICE DE CONTENIDO.	I
ÍNDICE DE FIGURAS.	IV
ÍNDICE DE TABLAS.	VI
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.	1
1.1 INTRODUCCIÓN.	2
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	9
2.1 TENSIÓN SUPERFICIAL Y TENSIÓN INTERFACIAL.	10
MODELO DE GIBBS PARA INTERFASES.	10
ENERGÍA LIBRE DE SUPERFICIES Y TENSIÓN SUPERFICIAL.	10
3.1 NANOPARTÍCULAS Y SUS CLASIFICACIONES.	18
CLASIFICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.	19
NANOPARTÍCULAS DE SILICIO.	21
NANOPARTÍCULAS DE TITANIO.	23
NANOPARTÍCULAS DE ZINC.	25
NANOPARTÍCULAS DE PLATA.	27
NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	28
4.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS.	29
SOL-GEL.	29
CONSIDERACIONES PARA TiNPs.	30
CONSIDERACIONES PARA SiNPs.	38
Química del silicio.	38
Teoría de polimerización.	43
5.1 REDUCCIÓN POR FITOQUÍMICOS.	49
CONSIDERACIONES PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC POR FITOQUÍMICOS.	51
6.1 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	54
DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA DE BARRIDO (DLS).	55
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA POR ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSA (EDS).	56
POTENCIAL ZETA (POTENCIAL ξ).	57
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	58
ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).	59
ANTIBIOGRAMA.	60
7.1 MECANISMOS DE ACCIÓN ANTIBACTERIAL.	60
ESTRÉS OXIDATIVO Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.	62
Materiales fotocatalíticos.	63

8.1 MATERIALES.	70
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.	70
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TITANIO.	70
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC.	70
Extracto de aloe vera.	71
Caracterización fitoquímica de extracto aloe vera.	71
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	71
FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.	72
9.1 MÉTODOS.	72
CARACTERIZACIÓN.	73
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	73
Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).	73
Microscopía electrónica de barrido (SEM).	73
Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).	74
Determinación de tensión interfacial (sólido-líquido) mediante ángulos de contacto.	74
Antibiograma.	75
Caracterización fitoquímica de extracto de aloe vera.	75
10.1 PROCEDIMIENTOS.	77
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.	77
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TITANIO.	79
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC.	80
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	81
FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.	82
Nanopartículas con efecto hidrofóbico.	82
Aplicación de recubrimientos sobre muestras problemas.	83
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	84
11.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.	85
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	86
DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA DE BARRIDO (DLS).	89
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA POR ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSA (EDS).	91
12.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TITANIO.	94
DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA DE BARRIDO (DLS).	94
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS).	95
13.1 EXTRACCIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE ALOE VERA.	98
CARACTERIZACIÓN FITOQUÍMICA POR ENSAYOS CUALITATIVOS.	98
ESTABILIZACIÓN DE EXTRACTO DE ALOE VERA.	99
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	100
14.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZINC.	101
SÍNTESIS POR FITOQUÍMICOS.	101
Espectroscopia Ultravioleta Visible.	102
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	104

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).	108
SÍNTESIS POR ELECTROQUÍMICA.	108
Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis).	109
Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).	110
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).	111
15.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE.	114
ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).	114
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA POR ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSA (EDS).	114
16.1 FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON EFECTO HIDROFÓBICO.	116
EVALUACIÓN DE TENSIÓN INTERFACIAL MEDIANTE ÁNGULOS DE CONTACTO ESTÁTICOS.	116
ÁNGULOS DE CONTACTO ESTÁTICO.	116
DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA DE BARRIDO (DLS).	120
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	121
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA POR ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSA (EDS).	125
17.1 FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON EFECTO ANTIMICROBIAL.	129
ANTIBIOGRAMA.	129
EVALUACIÓN DE TENSIÓN INTERFACIAL MEDIANTE ÁNGULOS DE CONTACTO ESTÁTICOS.	134
DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA DE BARRIDO (DLS).	134
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPÍA POR ENERGÍA DE RAYOS X DISPERSA (EDS).	135
CONCLUSIONES.	138
ANEXOS	141
18.1 ABREVIACIONES.	141
REFERENCIAS.	142

Índice de figuras.

FIGURA 1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE UNA HOJA DE LOTO A MOSTRANDO SU (A) MICROESTRUCTURA Y (B) NANOESTRUCTURA. EJEMPLO DE (C) HIDROFOBICIDAD Y PROPIEDAD DE (D) AUTOLIMPIEZA EN HOJA DE LOTO [22].	5
FIGURA 2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA INTERFASE DE TRANSICIÓN ENTRE LAS FASES A Y B EN A) UN MODELO REAL DONDE ΔX REPRESENTA SU GROSOR Y B) EL MODELO DE GIBBS PARA INTERFASES [62].	10
FIGURA 3. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE A) ENERGÍA LIBRE DE SUPERFICIE Y B) TENSIÓN INTERFACIAL.	11
FIGURA 4. ESQUEMATIZACIÓN DE UNA SUPERFICIE A) PARCIALMENTE SECA A SER MOJADA POR B) UN LÍQUIDO DE F2 EN C) ESTADO DE EQUILIBRIO ESTÁTICO.	12
FIGURA 5. CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE DEPENDIENDO DEL ÁNGULO DE CONTACTO (θ) A) SUPERHIDROFÍLICO $\theta \approx 0^\circ$, B) HIDROFÍLICO $\theta < 90^\circ$, C) HIDROFÓBICO $\theta > 90^\circ$, D) SUPERHIDROFÓBICO $\theta > 180^\circ$.	13
FIGURA 6. FENÓMENOS DE SUPERFICIE DE ACUERDO CON EL MODELO DE A) WENZEL Y B) CASSIE-BAXTER.	14
FIGURA 7. POSIBLES FENÓMENOS DE SUPERFICIES CON INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO-VAPOR EN COMBINACIÓN DE MICRO (μ) Y NANO (N) ARQUITECTURA PRESENTANDO LOS MODELOS DE A) CASSIE-CASSIE, B) WENZEL-WENZEL, C) WENZEL-CASSIE Y D) CASSIE-WENZEL.	16
FIGURA 8. ANÁLISIS DE FUERZAS EN ESTADOS CASSIE-BAXTER CUANDO A) $\Psi > \theta$ PIERDE EL EQUILIBRIO ESTÁTICO DANDO PASO AL MODELO DE WENZEL Y B) $\Psi < \theta$ SE MANTIENE EL ESTADO DE CASSIE-BAXTER.	16
FIGURA 9. EJEMPLIFICACIÓN DE A) EFECTO DE AUTOLIMPIEZA E B) HIDROFOBICIDAD.	18
FIGURA 10. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE (A) OCTAEDRO DE TiO_6 EN ANATASA Y RUTILO (TiO_2), (B) ESTRUCTURA TETRAGONAL DEL RUTILO, (C) ESTRUCTURA TETRAGONAL DE LA ANATASA [124].	25
FIGURA 11. FORMACIÓN DE RUTILO BAJO CONDICIONES ÁCIDAS [122].	33
FIGURA 12. COMPARATIVO DE PROCESOS DE NUCLEACIÓN DE TiO_2 , DONDE EL PRIMER ESQUEMA MUESTRA UN FAVORECIMIENTO POR LA ANATASA EN PH ALCALINOS, MIENTRAS EL SEGUNDO UN ARREGLO POR COMPARTICIÓN DE BORDES EN PH ÁCIDO, FAVORECIENDO LA FORMACIÓN DE RUTILO [140].	34
FIGURA 13. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE ESCENARIOS DONDE A) MUESTRA UNA HIDRÓLISIS PARCIAL Y COMPLETA, MIENTRAS B) MUESTRA LOS POSIBLES CLASES DE CONDENSACIÓN EN DIFERENTES RELACIONES MOLARES DE $\text{Ti}^{+4}:\text{H}_2\text{O}$ [118].	36
FIGURA 14. SOLUBILIDAD DE METASILICATO DE SODIO A DIFERENTES NIVELES DE PH.	40
FIGURA 15. COMPUESTOS DE SILICIO: A) SILANO, B) SILICATO, C) GRUPO SILANOL, D) ÁCIDO SILÍCICO, E) SILOXANOS, F) ORGANOSILANOS.	41
FIGURA 16. FUNCIONES DE ADHESIÓN CON SILANOS COMO A) PROMOCIÓN DE RECUBRIMIENTOS, B) MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES Y C) CROSSLINKERS.	43
FIGURA 17. MECANISMOS DE ADHESIÓN DE SILANOS EN SUPERFICIES (SUSTRATOS).	43
FIGURA 18. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS CONSIDERACIONES IMPORTANTES DURANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.	48
FIGURA 19. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA INFLUENCIA DE ELECTRÓLITOS EN EL MEDIO DURANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.	49
FIGURA 20. ESTRUCTURA DEL ALOE VERA, DONDE SE PUEDE LOCALIZAR LA CORTEZA O EXOCARPIO (A), EL TEJIDO ESPONJOSO O PULPA (TEJIDO PARENQUIMÁTICO, B) QUE SE ENCUENTRA DIVIDIDAS POR UNAS VAINAS VASCULARES O CONDUCTOS DE ALOÍNA (C) [160].	51
FIGURA 21. PRIMER MECANISMO PROPUESTO DE SÍNTESIS [171].	54
FIGURA 22. MECANISMOS DE ACCIÓN PROPUESTOS PARA SÍNTESIS DE ZN NPs MEDIANTE FITOQUÍMICOS.	54
FIGURA 23. CONFIGURACIÓN ÓPTICA CONVENCIONAL PARA UN EQUIPO DLS.	56
FIGURA 24. ESQUEMA OPERATIVO DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO CON DETECTOR EDS.	57
FIGURA 25. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS MECANISMOS DE ACCIÓN ANTIMICROBIAL DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.	62
FIGURA 26. DIAGRAMA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN NANOPARTÍCULAS.	65
FIGURA 27. COMPORTAMIENTO RELATIVO A LAS VB Y CB DE ALGUNOS SEMICONDUCTORES.	67
FIGURA 28. DIAGRAMA DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN NANOPARTÍCULAS CON DIFERENTES VALORES DE BANDA PROHIBIDA.	68
FIGURA 29. METODOLOGÍA IMPLEMENTADA PARA LA SÍNTESIS DE SINPs.	79

FIGURA 30. METODOLOGÍA IMPLEMENTADA PARA LA SÍNTESIS DE SiNPs.....	80
FIGURA 31. METODOLOGÍA IMPLEMENTADA PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE SiNPs.....	83
FIGURA 32. ESPECTRO IR DE METASILICATO DE SODIO.....	87
FIGURA 33. ESPECTRO IR CORRESPONDIENTE A LA MUESTRA COMERCIAL D-17.	87
FIGURA 34. ESPECTRO IR DE SILWET L-77.	88
FIGURA 35. ESPECTRO IR DE SiNP	88
FIGURA 36. COMPARATIVO DE ESPECTROS EN ORDEN DESCENDENTE: SiNP, SILWET L-77, D 17 Y METASILICATO DE SODIO.	88
FIGURA 37. DIAGRAMA TRIFÁSICO UTILIZADO DURANTE EL DISEÑO EXPERIMENTAL DE LAS SiNPs CON LAS IMÁGENES SEM OBTENIDAS DE LAS MUESTRAS QUE SE LOGRARON ESTABILIZAR PARA SU ANÁLISIS. DONDE LA MUESTRA A UN MAYOR CONTENIDO DE ETANOL, POR LO QUE SE CATALIZAN LAS REACCIONES DE GELACIÓN, IMPIDIENDO LA FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS DEFINIDAS, CASO SIMILAR OCURRE CON LA MUESTRA C, QUE EN AUSENCIA DE ETANOL NO SE LOGRA LA FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS UNIFORMES. EN CAMBIO, EN LAS MUESTRAS E Y H, AL CAMBIAR LA CANTIDAD DE RESINA UTILIZADA, SE MODIFICA EL EL PH DE TRABAJO, OBTENIENDO PARTÍCULAS CON MEJOR DEFINICIÓN EN LA MUESTRA A PH 10 (E) EN COMPARACIÓN CON LA MUESTRA A PH 4 (H).....	91
FIGURA 38. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DE LAS MUESTRAS A, C, E Y H.	92
FIGURA 39. ESPECTROS EDS OBTENIDOS A PARTIR DE MUESTRAS A, C, E Y H.	93
FIGURA 40. DIAGRAMA BASADO EN LA TEORÍA DE POLIMERIZACIÓN Y LOS RESULTADOS OBTENIDOS.	93
FIGURA 41. IMÁGENES SEM Y EDS CORRESPONDIENTES A TiNPs SUSPENDIDAS CON 1% DE TRIETANOLAMINA EN AGUA DESTILADA.....	96
FIGURA 42. IMÁGENES SEM Y EDS CORRESPONDIENTES A TiNPs SUSPENDIDAS CON 3% DE TRIETANOLAMINA EN AGUA DESTILADA.....	97
FIGURA 43. ESPECTRO IR DE EXTRACTO DE GEL DE ALOE VERA.	101
FIGURA 44. COMPARATIVO DE ESPECTROS UV-VIS DE EXTRACTO DE ALOE VERA AL 10% CON METODOLOGÍAS A, B Y C.....	102
FIGURA 45. ESPECTRO UV-VIS DE EXTRACTO DE ALOE VERA AL 10% CON 0.1% DE ÁCIDO ASCÓRBICO Y $ZnNO_3$ 3MM.	103
FIGURA 46. ESPECTRO UV-VIS DE EXTRACTO DE ALOE VERA AL 10% CON 0.1% DE BENZOATO DE SODIO Y $ZnNO_3$ 3MM.	104
FIGURA 47. ESPECTRO UV-VIS DE EXTRACTO DE ALOE VERA AL 10% CON 0.1% DE ÁCIDO CÍTRICO Y $ZnNO_3$ 3MM.	104
FIGURA 48. ESPECTRO IR DE TWEEN 80.	105
FIGURA 49. ESPECTRO IR DE LA SÍNTESIS A.....	106
FIGURA 50. ESPECTRO IR DE LA SÍNTESIS B.....	106
FIGURA 51. ESPECTRO IR DE LA SÍNTESIS C.....	107
FIGURA 52. ESPECTRO UV-VIS DE Cu ELECTROQUÍMICO (Cu 1), CON ALOE VERA AL 10% (Cu 2), COMPARADO CON SÍNTESIS DE ZnNPs ELECTROQUÍMICO CON 1% DE ALOE (Zn 1), 5% (Zn 2) Y 10% (Zn 3).....	110
FIGURA 53. IMÁGENES SEM Y EDS A 15 KX, 60 KX Y 500 X DE MUESTRAS ELECTROQUÍMICAS CON 1% DE ALOE VERA.....	112
FIGURA 54. IMÁGENES SEM Y EDS A 4KX, 15 KX Y 500 X DE MUESTRAS ELECTROQUÍMICAS CON 5% DE ALOE VERA.	112
FIGURA 55. IMÁGENES SEM Y EDS A 10 KX, 35 KX Y 500 X DE MUESTRAS ELECTROQUÍMICAS CON 10% DE ALOE VERA.....	113
FIGURA 56. IMÁGENES SEM Y EDS A 6 KX, 24 KX Y 500 X DE MUESTRAS DE Cu ELECTROQUÍMICO.	115
FIGURA 57. IMÁGENES SEM Y EDS A 6 KX, 24 KX Y 500 X DE MUESTRAS DE Cu ELECTROQUÍMICO CON 10% DE ALOE VERA... ..	115
FIGURA 58. ÁNGULO DE CONTACTO DE TEXTIL SIN TRATAMIENTO.	117
FIGURA 59. MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO EN ORDEN DESCENDENTE DE: MUESTRAS TRATADAS POR ASPERSIÓN, MUESTRAS CONTROL Y TRATADAS POR INMERSIÓN.....	119
FIGURA 60. MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO DE IZQUIERDA A DERECHA DE: MUESTRAS TRATADAS POR ASPERSIÓN, MUESTRAS CONTROL Y TRATADAS POR INMERSIÓN.....	120
FIGURA 61. ESPECTRO IR DEL ÁCIDO OLEICO.....	122
FIGURA 62. ESPECTRO IR DE HM 4072.	123
FIGURA 63. ESPECTRO IR DE TEXTIL SINTÉTICO SIN MODIFICACIÓN (0142 T1 SIN MODIFICACIÓN) Y CON MODIFICACIÓN (0208 T1 CON MODIFICACIÓN).	123
FIGURA 64. ESPECTRO IR DE PAPEL ABSORBENTE SIN MODIFICACIÓN (0142 T2 SIN MODIFICACIÓN) Y CON MODIFICACIÓN (0208 T2 CON MODIFICACIÓN).	124
FIGURA 65. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DEL TEXTIL SINTÉTICO SIN MODIFICAR.	126

FIGURA 66. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DEL PAPEL ABSORBENTE SIN MODIFICAR.	126
FIGURA 67. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DE TEXTIL SINTÉTICO RECUBIERTO POR ASPERSIÓN.	127
FIGURA 68. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DE PAPEL ABSORBENTE RECUBIERTO POR ASPERSIÓN.	127
FIGURA 69. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DE TEXTIL SINTÉTICO RECUBIERTO POR INMERSIÓN.	128
FIGURA 70. IMÁGENES SEM OBTENIDAS DE PAPEL ABSORBENTE RECUBIERTO POR INMERSIÓN.	128
FIGURA 71. ÁNGULOS DE CONTACTO ESTÁTICOS DE TEXTILES RECUBIERTOS CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MODIFICADAS (SiNPs-CH ₃) Y CON DEPOSICIÓN DE CATIONES DE PLATA (Ag@SiNPs-CH ₃).	134
FIGURA 72. RESULTADOS SEM-EDS DE Ag@SiNPs-CH ₃	136
FIGURA 73. RESULTADOS SEM Y EDS DE PARTÍCULAS Ag@SiNPs-CH ₃ DEPOSITADAS EN TEXTILES.	137

Índice de tablas.

TABLA 1. ESTRUCTURA METODOLÓGICA UTILIZADA PARA LA OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO.	73
TABLA 2. CONCENTRACIONES UTILIZADAS DE METASILICATO DE SODIO, SILWET L-77, ASÍ COMO RELACIÓN DE ETANOL CON AGUA.	90
TABLA 3. ESTUDIOS DLS PARA DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TITANIO.	94
TABLA 4. RESULTADOS DE PRUEBAS FITOQUÍMICAS DE EXTRACTOS A, B, C Y D, DONDE “++” PRESENCIA MUY NOTORIA, “+” PRESENCIA, “+/-” LIGERA PRESENCIA Y “-” AUSENCIA.	99
TABLA 5. COMPARATIVO DE ÁNGULOS DE CONTACTO OBTENIDOS.	118
TABLA 6. RESULTADOS DLS DE NANOPARTÍCULAS DE SILICIO SIN MODIFICAR Y CON MODIFICACIONES.	120
TABLA 7. CARACTERIZACIÓN DE ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA MEDIANTE ANTIBIOGRAMAS FRENTE <i>ESCHERICHIA COLI</i> Y <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> . DIÁMETRO (D) EN MILÍMETROS (MM).	130
TABLA 8. CARACTERIZACIÓN DE ACTIVIDAD ANTIMICROBIAL MEDIANTE ANTIBIOGRAMAS FRENTE <i>ESCHERICHIA COLI</i> Y <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> . DIÁMETRO (D) EN MILÍMETROS (MM).	132
TABLA 9. CARACTERIZACIÓN DE ACTIVIDAD ANTIMICROBIAL MEDIANTE ANTIBIOGRAMAS FRENTE <i>ESCHERICHIA COLI</i> Y <i>STAPHYLOCOCCUS AUREUS</i> . DIÁMETRO (D) EN MILÍMETROS (MM).	133
TABLA 10. RESULTADOS DLS DE NANOPARTÍCULAS DE SILICIO SIN MODIFICAR Y CON MODIFICACIONES.	135

Capítulo 1: Introducción.

1.1 Introducción.

En 1959 por primera vez se introdujo el concepto de nanotecnología por el físico Richard P. Feynman en su escrito presentado ante la sociedad americana de física *“American Physical Society”* titulada como *“There’s plenty of room at the bottom”*, mientras que hasta 1974 el profesor Norio Taniguchi utilizó por primera vez el término “nanotecnología” para describir una extraordinaria precisión en diminutas dimensiones, que actualmente hace referencia a cualquier ciencia o tecnología que opere en la escala nanométrica. Taniguchi a su vez introdujo la ruta de síntesis *“Top down”*, mientras que aproximadamente 10 años después se acogió la ruta *“bottom up”* por K. Eric Drexler. Estos tres acontecimientos definieron el rumbo que tomaría la nanotecnología en avances físicos, químicos y biológicos [1,2].

“Nano”, es el prefijo utilizado para describir *“un billón”* de algo, por lo que, cuando se habla de nanopartículas de 1nm y se comparan con un 1 mm, que es de las escalas más pequeñas que se el ojo humano puede apreciar, se puede hacer referencia *“1 billón de partículas en 1 mm”* [1]. Normalmente las nanopartículas se definen como aglomeraciones de átomos y moléculas en un rango de 1-100 nm, que pueden estar compuestas de una o más especies. Dentro de esta escala, las nanopartículas exhiben propiedades fisicoquímicas únicas en comparación con sus propiedades en su escala mayor a los 100 nm, como su gran relación de área superficial con respecto a su volumen a pesar de su pequeño tamaño, pueden presentar mejor estabilidad ante procesos químicos, su reactividad e incluso su fuerza mecánica [1,2].

Actualmente la Fundación Nacional de Ciencia de los Estados Unidos *“United States National Science Foundation”* clasifica las nanopartículas a partir de definiciones dentro de nanotecnología como dimensiones de la partícula, donde se define que debe medir entre 1nm hasta 100nm en al menos una dimensión, ya sea en el eje X, Y o Z, a partir de su proceso de síntesis, aunque se parte de métodos químicos o físicos, se debe presentar a un control fundamental de su estructura molecular, así como sus propiedades de construcción, estableciendo que a partir de

mecanismos de arreglamiento etapa por etapa deben producir estructuras de mayor tamaño [1,2].

Durante los últimos años la nanotecnología ha despertado gran interés en varias ramas de investigación como sanitizantes, pesticidas, fertilizantes, recubrimientos con diferentes funcionalidades, desde propiedades antimicrobiales, modificar la interacción del sustrato con ciertos líquidos, como su afinidad por moléculas de agua, como protección de superficies de los efectos corrosivos, reducción de difracciones de luz en alícuotas de agua posicionadas sobre la superficie a tratar, lo que puede traducirse como recubrimientos hidrofóbicos o hidrofílicos respectivamente, que además, pueden presentar propiedades de autolimpieza, ya sea por los efectos mecánicos generados por la rotación de las alícuotas de agua sobre una superficie hidrofóbica a bajos ángulos de inclinación (superficies superhidrofóbicas), como por mecanismos químicos debido a la generación de especies reactivas de oxígeno a partir de las propiedades fotocatalíticas de los componentes físicos de los recubrimientos hidrofílicos [3–6].

Estos recubrimientos tienen especial interés en la aplicación de diferentes superficies como en textiles, envases alimenticios, vidrios, pinturas, cerámicos, entre otros. También, se pueden encontrar en campos de agricultura, biomédica, biotecnología, bioingeniería y materiales inteligentes. [2–5,7,8].

Para la formulación y aplicación de estos recubrimientos suele implementarse nanopartículas derivadas de óxidos metálicos o metaloides como de titanio, zinc y silicio respectivamente. Donde suele requerirse una funcionalización o modificación superficial de estas nanopartículas para que logren adquirir este comportamiento hidrofóbico. Una de las principales formas de lograrlo, suele ser siguiendo los principios de la biomimética (del griego *bio*-, vida y *mimesis*, imitar), donde se busca imitar el comportamiento hidrofóbico de organismos vivos característicos por su hidrofobicidad, como las hojas de loto de la especie *Nelumbo Nucifera*, las alas de las mariposas o incluso, el cuerpo de las cigarras.

En 1804 Thomas Young describió el estado de equilibrio estático para una alícuota en una superficie sólida mediante un balance de los valores de tensión interfacial (γ), se utiliza el ángulo de contacto (**CA, θ**) entre los vectores γ_{sl} y γ_{lv} , para caracterizar la propiedad intrínseca del material para absorber al líquido de su superficie como superhidrofílica $\theta \approx 0^\circ$, hidrofílica $\theta < 90^\circ$, hidrofóbica $\theta > 90^\circ$, o superhidrofóbica $\theta > 150^\circ$ [9–11].

Siendo la hidrofobicidad una de las principales características encontradas en las superficies de las plantas, el efecto loto (figura 1 c) fue descrito por primera vez por los botánicos Barthlott y Neinhuis en 1997 siendo uno de los principales fenómenos de inspiración biomimética. Aunque, el efecto loto se ha reportado en distintas especies principales como *Nelumbo nucifera*, *Colocasia esculenta*, *Canna indica*, *Leymus arenarius*, *Salvinia molesta* y *Pistia stratiotes* con $CA \approx 162^\circ \pm 2$. Fue descrito a partir de las hojas de *Nelumbo nucifera* al observarse la estabilidad estática con alícuotas de agua que al presentar ligeras inclinaciones permitía su desplazamiento a través de su superficie recolectando a su paso las partículas de polvo depositadas sobre la planta, esta propiedad es conocida como autolimpieza del efecto loto (figura 1d) [12–17].

El efecto de autolimpieza puede caracterizarse por los ángulos dinámicos como ángulo de avance (θ_a) y el de retroceso (θ_r), a la diferencia de ambos corresponde a la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta_H$). En una superficie superhidrofóbica el ángulo de avance tiende a ser igual al ángulo de retroceso ($\theta_a \approx \theta_r$) lo que le permite a la superficie el efecto de autolimpieza, caso contrario ocurre cuando el ángulo de avance supera al de retroceso ($\theta_a \ll \theta_r$) [9,15].

El interés por el efecto loto puede describirse a partir del desglose de los elementos que le confieren estas propiedades, comenzando por su ligera capa de cera nonacosano que funge principalmente como una barrera protectora que evita la evaporación excesiva del contenido de agua, así como protección ante abrasivos, microorganismos y daños por exceso de agua, misma capa de cera como reductor de tensión superficial, solamente podría presentar un CA teórico de $74 \pm 8.5^\circ$. Usualmente, cuando se diseña un recubrimiento bioinspirado en el efecto de loto se

parte de la reducción de la energía libre de superficie en comparación a la energía superficial del agua ($\gamma \approx 72.3 \text{ mN/m}$) [9,12,13,15,18–21].

Si se observa la superficie de estas plantas a través de un Microscopio electrónico de barrido (SEM) se puede encontrar una arquitectura combinada entre protuberancias micrométricas formadas por papilas convexas (figura 1 a) cubiertas por nanocristales de nonacosano (figura 1 b) permitiéndole presentar un arreglo micro y nanométrico [9,12,13,15,18–22]. De acuerdo con los modelos de Wenzel y Cassi-Baxter, esta rugosidad jerárquica en las papilas de *Nelumbo Nucifera* contribuye con la reducción del área de contacto de la interfase líquido-sólido aumentando su hidrofobicidad al observarse CA de hasta 162° , a su vez, esta arquitectura permite una estabilidad dinámica de la interfase sólido-líquido que al presentarse una inclinación de $\approx 5^\circ$ las alícuotas en la superficie pueden tomar una forma esférica que les permita un desplazamiento por rotación a través de la superficie del sólido, recolectando las partículas de polvo depositadas. [9,12,13,15,18–21].

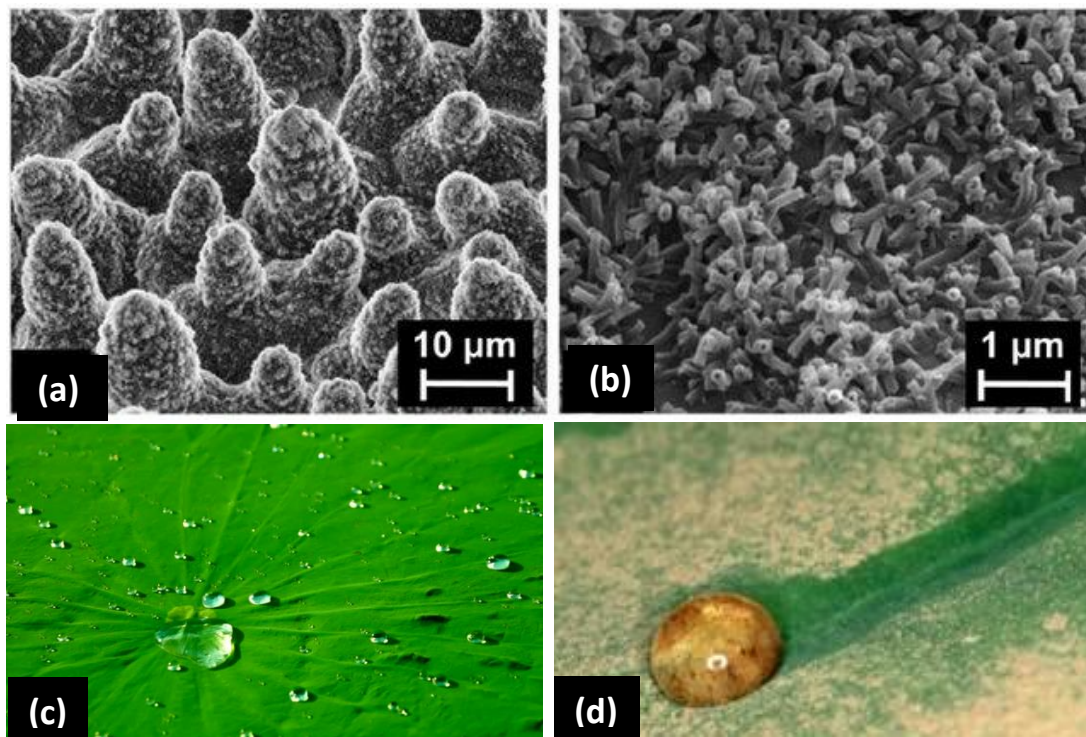


Figura 1. Microscopía electrónica de barrido de una hoja de loto a mostrando su (a) microestructura y (b) nanoestructura. Ejemplo de (c) hidrofobicidad y propiedad de (d) autolimpieza en hoja de loto [22].

Desde el descubrimiento del efecto loto se ha impulsado la investigación en distintas ramas del conocimiento por sus potenciales aplicaciones como pinturas antiincrustantes, empaquetado de alimentos, textiles con propiedades de autolimpieza, recubrimientos resistentes a exposición ambiental, sistemas de liberación controlada de medicamentos, diseño de pesticidas e incluso remediación de derrames de hidrocarburos en cuerpos acuáticos [10,23–47].

Diseñar una superficie o su modificación de forma biomimética con inspiración del efecto loto implica reducir la energía libre de superficie del sólido que se desea tratar mediante recubrimientos de materiales plastificantes como ceras, siliconas, ácidos grasos, compuestos organofluorados u organoclorados junto con la reducción del área de contacto de la interfase sólido-líquido mediante micro y nanoestructuras como nanopartículas de sílice, de titanio, de cinc o nanocristales de celulosa con la finalidad de inducir los modelos de Wenzel y/o Cassie-Baxter. A su vez, la modificación superficial de un material conlleva la elección de la técnica a utilizar, dentro de los principales métodos reportados en la literatura se pueden encontrar por inmersión química, deposición de vapor químico, deposición electroquímica, método de electro-hilado, ensamble capa a capa, tratamiento por plasma, sol-gel, evaporación de solventes y recubrimientos por pulverización [12,23,25,48–51].

La combinación estructural de una nanopartícula inorgánica con la de un polímero orgánico es parte del concepto de los nanocompuestos o “*nanocomposites*”. Hasta hace algunos años, la mayoría de las formulaciones incluían partículas y polímeros tanto tóxicos como bioacumulables, tal es el caso de los compuestos fluorados de alta densidad como los clorados. El hecho de buscar un recubrimiento que mejore las características de la superficie (protección), sin alterar a la misma o generar riesgos potenciales en ámbitos fisiológicos y ambientales ha generado una nueva ruta de investigación, los “*bionanocompuestos*” [52–54]. Por lo que se buscaba una formulación que permita tanto un ambiente seguro de trabajo evitando componentes tóxicos, corrosivos o inflamables como su fácil aplicación a las superficies a tratar, considerando su biodegradabilidad, se

desea evitar el uso de plastificantes o partículas bioacumulables como los compuestos organofluorados y organoclorados [14,25,48,55,56].

Además, se buscaba un recubrimiento con degradación gradual ante extensos periodos de exposición a factores ambientales, como radiación ultravioleta (UV), abrasión, acumulación de líquidos en la superficie, fractura de la fase rugosa y remoción de agentes hidrofóbicos. Como una alternativa de reductores de tensión superficial a los compuestos bioacumulables se pueden mencionar las formulaciones a base de silicio debido a sus capacidades de transmitancia, estabilidad ante altas temperaturas, a la corrosión y a la degradación por radiación ultravioleta [10,14,23,36,57].

La rugosidad añadida en una superficie actúa como fuente de dispersión de luz incrementando la absorbancia del rango visible (**380-760nm**), para mantener la transparencia del recubrimiento se recomienda mantener la rugosidad inducida menor a **80 nm** o sobre el rango micrométrico; se ha reportado un grosor mínimo de 20 nm cuando se analiza una interfase sólido-líquido con alícuotas de 5 µl para observar cambios en el ángulo de contacto. Esto implica uno de los mayores retos debido a la baja resistencia de las nanoestructuras, por ejemplo, una de las estructuras ideales para inducir hidrofobicidad es conocida como “*estructura de aguja*”, misma que presenta gran fragilidad ante abrasivos. Para contrarrestar estos efectos, se ha reportado la combinación de dos tamaños de partículas distintas de grado nanométrico (ej. 20 nm y 800 nm) [10,58,59].

El diseño experimental presentado se basó principalmente en aplicar métodos prácticos y accesibles como recubrimiento por inmersión y/o pulverización, así como utilizar componentes no tóxicos o contaminantes como cera de abeja, surfactantes de cadena lineal etoxilados, nanocristales de celulosa, nanofibras de celulosa y/o nanopartículas de sílice sintetizadas vía sol-gel a partir de silicatos (meta- y/u orto-) de sodio con la alternativa del uso de resina de intercambio catiónico en lugar de ácidos orgánicos o inorgánicos como catalizadores en ambiente de etanol y agua destilada.

Dentro de las problemáticas que se abordarán aborda se pueden describir de forma jerárquica de acuerdo con su nivel de prioridad, siendo el principal tema la funcionalización de superficies compuestas principalmente por textiles, fibras sintéticas, vidrios y/o superficies pigmentadas por algún recubrimiento (por ejemplo, por pintura automotriz) con el principal objetivo de modificar su tensión superficial, así como su nano y microestructura. De la cual parten las problemáticas de segundo y tercer orden por abordar como la modificación selectiva de la tensión superficial promoviendo las siguientes propiedades bioinspiradas en el efecto loto:

Autolimpieza: Mediante el incremento de ángulos de contacto estáticos acompañado del decremento de la histéresis de ángulos de contacto dinámicos de la interfase sólido-líquido contemplando líquidos acuosos y oleosos.

Capítulo 2: Fundamentos teóricos.

2.1 Tensión superficial y tensión interfacial.

Modelo de Gibbs para interfases.

Termodinámicamente se define en un modelo real una interfase como la región (con grosor ΔX) de transición en la que las propiedades intensivas de dos o más fases homogéneas en contacto tienden a cambiar por su interacción y por el predominio de una fase con respecto a la otra (figura 2 a); mientras que Gibbs define una interfase como la región tridimensional entre las fases α y β , asumiendo la existencia de una capa (división del plano de Gibbs, figura 2 b) que separa infinitesimalmente las fases α y β [18,60–62].

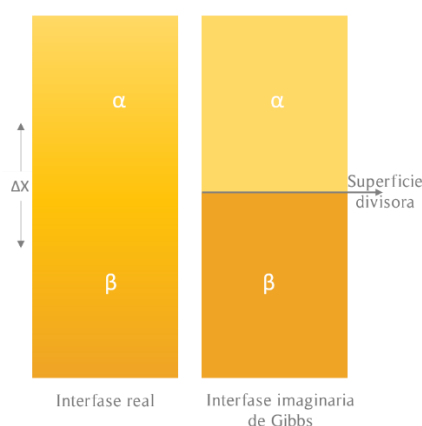


Figura 2. Representación esquemática de la interfase de transición entre las fases α y β en a) un modelo real donde ΔX representa su grosor y b) el modelo de Gibbs para interfases [62].

Energía libre de superficies y tensión superficial.

La **energía libre de superficie (figura 3a)** de un material (γ_α) es el trabajo necesario para movilizar las moléculas de su interior a la superficie, aumentando la superficie del material en 1 m^2 , sus dimensiones en el sistema internacional (SI) corresponden a unidad de energía por unidad de área (J/m^2). Siguiendo el mismo concepto, cuando se habla de la **energía libre de interfase (figura 3b)** ($\gamma_{\alpha-\beta}$) también conocida como exceso de energía libre de interfase, hace referencia al trabajo necesario para movilizar las moléculas de ambas fases (α y β) a sus límites de contacto incrementando el área de la interfase α - β [62].

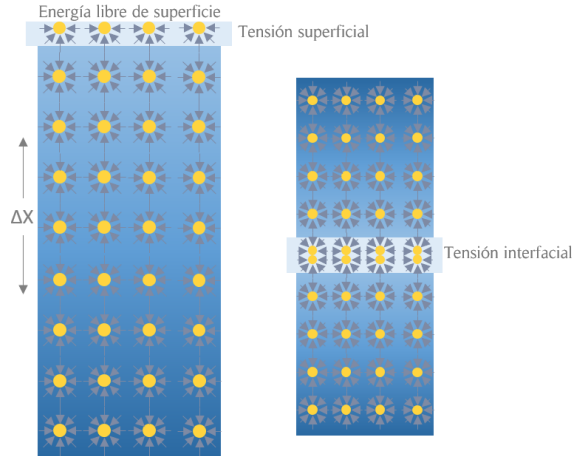


Figura 3. Representación esquemática de a) energía libre de superficie y b) tensión interfacial.

La **tensión superficial** de un material (γ_a) es la fuerza que opera sobre los límites de un material de forma perpendicular, lo que provoca la tendencia del material a contraerse o minimizar su área superficial; desde el punto de vista macroscópico se observa la tendencia espontánea de los sistemas a minimizar su área superficial. Sus dimensiones en el SI son unidad de fuerza por unidad de longitud (N/m o mN/m). La tensión superficial y la energía libre de superficie son dimensionalmente equivalentes ($\text{N/m} = \text{J/m}^2 = \text{kg/s}^2$); para líquidos puros en equilibrio con su estado gaseoso son equivalentes numéricamente [62].

Se puede definir la **tensión interfacial** ($\gamma_{\alpha-\beta}$) considerando el contacto de dos fases inmiscibles entre ellas (α y β) como la fuerza que ejercida perpendicularmente hacia los límites de cada fase reduciendo el área de la interfase $\alpha-\beta$. Aunque, la energía libre de superficie hace referencia a una propiedad fundamental de termodinámica y la tensión superficial describe el comportamiento de adsorción entre dos fases, la energía libre de interfase ($\gamma_{\alpha-\beta}$) es dimensional y numéricamente equivalente a la tensión interfacial ($\gamma_{\alpha-\beta}$) [62].

La interfase entre una alícuota y la superficie de un material se encuentra gobernada por las interacciones fisicoquímicas entre ambas fases. En equilibrio estático se pueden identificar 3 vectores de tensión superficial (figura 4) dependiendo las fuerzas que interactúen, como γ_{sl} para la interfase sólido-líquido,

γ_{lv} para líquido-vapor y γ_{sv} para sólido-vapor, expresado matemáticamente en la ecuación 1 [11].

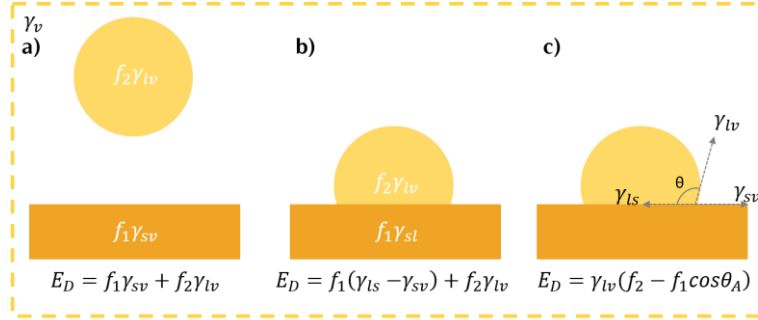


Figura 4. Esquematzación de una superficie a) parcialmente seca a ser mojada por b) un líquido de f2 en c) estado de equilibrio estático.

Si se considera la interfase entre un líquido y un sólido, donde hay una interacción entre las fuerzas de atracción intermolecular de cada fase (fuerza de cohesión) con las fuerzas de adhesión de la interfase, cuando las fuerzas de cohesión predominan sobre las de adhesión la forma del líquido tiende a contraerse, comportándose como un “*líquido que no moja*”, caso contrario se presenta cuando predomina la energía libre del sólido con respecto a la del líquido, comportándose como un “*líquido que moja*” [9,11].

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}\cos\theta \quad (1)$$

Normalmente se utiliza el ángulo de contacto (**CA, θ**) entre los vectores γ_{sl} y γ_{lv} , para caracterizar la propiedad intrínseca del material para absorber al líquido de su superficie que se puede obtener despejando la ecuación 1, dando como resultado a la ecuación del **módulo de Young** (ecuación 2) para superficies lisas y químicamente homogéneas [11]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

Dependiendo de la magnitud del ángulo de contacto se caracteriza la superficie del sólido como superhidrofílica $\theta \approx 0^\circ$ (figura 5a), hidrofílica para $\theta < 90^\circ$

(figura 5b), hidrofóbica para $\theta > 90^\circ$ (figura 5c) o superhidrofóbica $\theta > 150^\circ$ (figura 5d) siendo el límite del comportamiento hidrofílico a 65° [9,11].

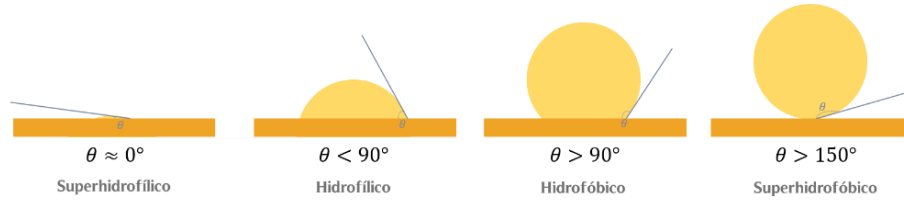


Figura 5. Caracterización de superficie dependiendo del ángulo de contacto (θ) a) superhidrofílico $\theta \approx 0^\circ$, b) hidrofílico $\theta < 90^\circ$, c) hidrofóbico $\theta > 90^\circ$, d) superhidrofóbico $\theta > 180^\circ$.

Para simplificar los cálculos de tensión en la interfase sólido-líquido, cuando $\theta < 20^\circ$ se puede asumir que $\gamma_{sv} \approx \gamma_s$ y $\gamma_{lv} \approx \gamma_l$, quedando la ecuación (2) en (3) de la siguiente forma:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (3)$$

Cassie-Baxter explican la energía por unidad de área necesaria para crear una nueva superficie (E_D , ecuación 4) como la transición de una superficie parcialmente seca con $f_1\gamma_{sa}$ que es mojada por un líquido con $f_2\gamma_{la}$ (figura 4a), para formar una interfase sólido-líquido f_2 gana la energía de f_1 (figura 4b, ecuación 5), misma que pierde para formar un estado de equilibrio entre sus fases sólido-líquido-vapor. La ecuación 5 puede ordenarse para incluir a la ecuación 2 en (6) [11,34,40,63–66].

$$E_D = f_1\gamma_{sv} + f_2\gamma_{lv} \quad (4)$$

$$E_D = f_1(\gamma_{ls} - \gamma_{sa}) + f_2\gamma_{la} \quad (5)$$

$$E_D = \gamma_{la}(f_2 - f_1\cos\theta_A) \quad (6)$$

A parte de la energía superficial del material también existen más factores que determinan el ángulo de contacto θ , tal es el caso de la arquitectura de la superficie (rugosidad). Así como el modelado de Young para superficies lisas, existen otros dos modelos matemáticos de **Wenzel** (figura 6b) y **Cassie-Baxter** (figura 6a). Ambos modelos buscan explicar cómo la rugosidad del material puede disminuir el ángulo de contacto de un material hidrofílico o aumentar el de uno hidrofóbico [9].

El modelo de Wenzel contempla contacto total entre la superficie del sólido y la del líquido. Además, fue el primero en incluir el factor de rugosidad (r , ecuación 7) a la ecuación de Young como la relación del área rugosa (A_r) con respecto al área lisa (A_l , ecuación 8):

$$r = \frac{A_r}{A_l} \quad (7) \quad \cos\theta_W = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r\cos\theta \quad (8)$$

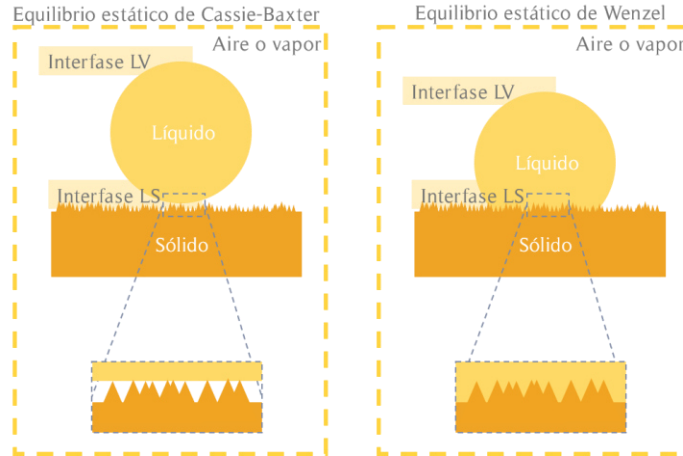


Figura 6. Fenómenos de superficie de acuerdo con el modelo de a) Wenzel y b) Cassie-Baxter.

A diferencia del modelo de Wenzel, el modelo de Cassie-Baxter explica como dependiendo del nivel estructural del sólido, pueden formarse pequeñas bolsas de aire en la interfase sólido-líquido. De esta forma, el modelo de Cassie-Baxter contempla el equilibrio entre la interfase sólido-líquido-vapor dividiendo en 2 fases su ecuación general (ecuación 9) que aplica para superficies lisas y rugosas [11,34,63]:

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (9)$$

Donde:

θ_c = es el ángulo de contacto aparente.

f_1 = es la fracción de la superficie la fase 1 (interfase sólido-líquido).

f_2 = es la fracción de la superficie la fase 2 (interfase líquido-vapor).

Como el estado original de Cassie-Baxter solo contempla las fracciones del sólido en contacto con el líquido, en una superficie porosa y rugosa f_2 toma valores de $1-f_1$ como la fracción residual de área, si se sustituye f_2 en (9) con $\theta_2=180^\circ$ (ecuación. 10) se puede obtener una versión (ecuación. 11) simplificada de 9 [11,19,34,63–65].

$$\cos\theta_c = f_1\cos\theta_1 + (1 - f)\cos180^\circ \quad (10)$$

$$\cos\theta_c = f(\cos\theta + 1) - 1 \quad (11)$$

Donde:

f es un parámetro definido por el comportamiento del sólido-líquido, siendo 0 cuando predominan las fuerzas de cohesión y 1 cuando predominan las de adhesión.

Tanto el estado de Wenzel como el de Cassie-Baxter pueden presentarse en la misma superficie y al mismo tiempo, esto dependiendo de factores externos a la interfase sólido-líquido. Una forma de obtener un ángulo de contacto en equilibrio entre ambos modelos es realizando la igualdad las ecuaciones 8 y 9 para obtener el valor del ángulo crítico (θ_c) (ecuación 12).

$$\cos\theta_c = \frac{f_{sl} - 1}{r - f_{sl}} \quad (12)$$

Donde:

f_{sl} representa a la fase sólido-líquido.

r es la rugosidad.

De la ecuación 12 el ángulo de contacto crítico siempre será mayor a 90° debido a que r es mayor a 1 y 1 es mayor a la fase sólido-líquido ($r > 1 > f_{sl}$). El ángulo crítico representa el estado de Cassie-Baxter cuando es menor al ángulo del módulo de Young ($\theta_r > \theta_c$) y presenta el de Wenzel cuando es mayor. Existe un estado

metaestable conocido como estado de transición donde se presentan ambos modelos al mismo tiempo mostrando un ángulo crítico mayor al ángulo de Young y mayor 90° ($\theta_c > \theta_Y > 90^\circ$) [11,19,34,63].

Como se mencionaba anteriormente, se puede elevar el ángulo de contacto de una superficie añadiendo cierta rugosidad a la misma, esto se debe a la microarquitectura de la superficie que contribuye a reducir el área de contacto sólido-líquido, así como a la nanoarquitectura que ayuda a controlar la presión del líquido para mantener el estado de Cassie-Baxter. De esta forma, es posible obtener un material superhidrofóbico a partir de un material hidrofóbico o hidrofílico [11,19,67].

Existen 4 estados teóricos (figura 7) que se pueden presentar en la combinación de ambos modelos a diferente niveles de arquitectura como Cassie(μ)-Cassie(n) figura 7 a, Wenzel(μ)-Wenzel(n) 7b, Wenzel(μ)-Cassie(n) 7c, Cassie(μ)-Wenzel(n) y ambos niveles de arquitectura [11,19,67]. Se puede aprovechar el modelo de Cassie-Baxter, de tal forma que la micro y nano arquitectura del material funjan como una capa de aire que actúe como una “barrera de energía” (figura 8), esta barrera provee de una fuerza capilar a la superficie, las características hidrofílicas o hidrofóbicas del mismo [11,67,68].



Figura 7. Posibles fenómenos de superficies con interfase sólido-líquido-vapor en combinación de micro (μ) y nano (n) arquitectura presentando los modelos de a) Cassie-Cassie, b) Wenzel-Wenzel, c) Wenzel-Cassie y d) Cassie-Wenzel.



Figura 8. Análisis de fuerzas en estados Cassie-Baxter cuando a) $\Psi > \theta$ pierde el equilibrio estático dando paso al modelo de Wenzel y b) $\Psi < \theta$ se mantiene el estado de Cassie-Baxter.

El ángulo formado entre la parte superior y los laterales de la estructura rugosa del material (Ψ) con respecto al ángulo de contacto (θ) determina la dirección de esta fuerza capilar que es la misma que define el comportamiento de la barrera de aire. De tal forma que:

Si $\Psi > \theta$ el menisco de la interfase líquido-aire se presenta de forma cóncava y la fuerza capilar va en sentido del material provocando el efecto de Wenzel. Lo que se interpreta como una ruptura de la capa de aire dando como resultado contacto total entre la superficie con el líquido.

Si $\Psi < \theta$ el menisco de la interfase líquido-aire se presenta de forma convexa y la fuerza capilar va en sentido de la fase líquida, manteniendo el efecto Cassie-Baxter [11,67,68].

Además de tener un ángulo de contacto mayor o igual a 150° , los materiales superhidrofóbicos exhiben más características únicas. Un material de esta categoría puede presentar su calidad como hidrofóbicos al tener un ángulo de rotación (θ_R) menor o igual a 5° . El ángulo de rotación se define como el ángulo de inclinación que necesita un material para que el líquido en su superficie adquiriera forma esférica y se desplace sobre su superficie [15,63].

En combinación entre el ángulo de contacto y el ángulo de rotación, la superficie del material puede adquirir la propiedad de autolimpieza que se define como la capacidad del material para desplazar al líquido en forma esférica por su superficie, mismo que a su paso puede recolectar partículas de polvo o impurezas en su superficie para retirarlas. Esta capacidad de autolimpieza ayuda a evitar el crecimiento de ciertos microorganismos en la superficie del material al impedir la acumulación de agua [15,63].

El efecto de autolimpieza puede caracterizarse por los ángulos dinámicos como ángulo de avance (θ_a) y el de retroceso (θ_r), a la diferencia de ambos corresponde a la histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta_H$). En una superficie superhidrofóbica el ángulo de avance tiende a ser igual al ángulo de retroceso ($\theta_a \approx \theta_r$) lo que le permite a la superficie el efecto de autolimpieza (figura 9 a), caso

contrario ocurre cuando el ángulo de avance supera al de retroceso ($\theta_a < \theta_r$, figura 10 b) [15,63].

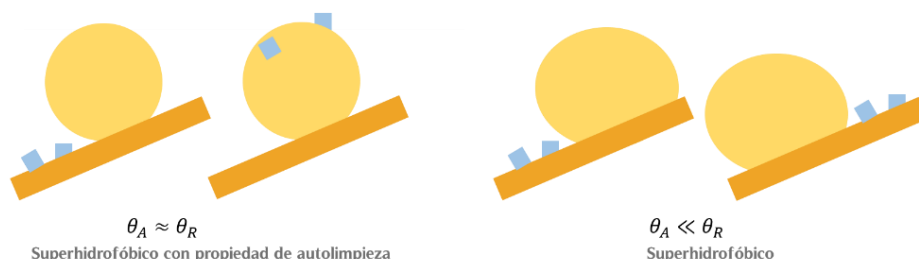


Figura 9. Ejemplificación de a) efecto de autolimpieza e b) hidrofobicidad.

Comprender la histéresis de los ángulos de contacto, ayuda a optimizar el diseño de una superficie o de su recubrimiento, de tal forma que se pueda predecir el comportamiento de una superficie mediante modificaciones de las ecuaciones de Cassie-Baxter y Wenzel contemplando el factor de ganancia o de atenuación de los ángulos de contacto [48,69]. Otra propiedad característica de los materiales superhidrofóbicos de configuración Cassie-Baxter es debido a que barrera de aire, al ser introducidos en un medio acuoso reflejan la luz observándose como un efecto espejo en su superficie [63].

3.1 Nanopartículas y sus clasificaciones.

Aunque la definición de nanopartículas pueda englobarse como todo aquello material menor a la micra ($1\ \mu\text{m}$), funcionalmente, para considerarse nanopartícula debe encontrarse dentro de un rango de 1-100 nm, debido a que a partir de los 100 nm pueden comenzar a cambiar las propiedades y el comportamiento del material, incluso dentro de las propiedades principales de las nanopartículas se encuentran cómo se comportan diferente en comparación a su estructura macrométrica o en su nivel molecular, donde se pueden encontrar diferentes valores relación de área-volumen, de índice de refracción, propiedades catalíticas, miscibilidad, conductividad, biocompatibilidad, entre otras [3–5,7].

Dentro de la variedad de nanopartículas se pueden encontrar diferentes tipos, las más conocidas y exploradas como las nanopartículas metálicas de plata (Ag), oro (Au), cobre (Cu), zinc (Zn), titanio (Ti), selenio (Se), cesio (Ce), aluminio (Al), magnesio (Mg), entre otros, así como nanopartículas de metaloides como el silicio (Si), nanoestructurados a partir de carbono (C), como los nanotubos de carbono, CNTs a partir de laminillas de grafeno, nanopartículas sólidas como los liposomas, micelas y niosomas [3–5].

Para obtener estas nanopartículas se suele partir de dos categorías principales referentes a las rutas de síntesis, donde suelen aplicarse las rutas “*top down*” y “*Bottom up*” que se basan del origen del material precursor para la síntesis, por ejemplo, en la ruta “*top down*”, se suele partir de materiales en forma de bulto que son reducidos a dimensiones dentro del rango de los nanómetros, mientras que en la “*bottom up*” se parte de precursores químicos. Dentro de los mecanismos “*top down*” se pueden encontrar métodos mecánicos como litografía, descomposición térmica y ablandamiento laser, mientras que en los mecanismos “*bottom up*” se pueden encontrar síntesis fitoquímica, pirolisis, reducción química, sol-gel, electroquímica, deposición de vapor químico, métodos biológicos, entre otros [3–5].

Clasificación de las nanopartículas.

Las nanopartículas pueden clasificarse a partir de sus materiales precursores, como NPs orgánicas, inorgánicas, metálicas, óxidos metálicos, cerámicas y biológicas; a partir de sus dimensiones (1D, 2D o 3D), morfología como esféricas, huecas, con núcleo, mesoporosas, con forma de aguja, tubos, estrellas, flor, entre otras. Las rutas de síntesis a partir de “*top down*” se encuentran el fresado mecánico, nano- litografía, ablandamiento laser, descomposición térmica y “*bottom up*” como sol-gel, hilado, electrohilado, deposición de vapor químico, pirolisis, biosíntesis, reducción química, electroquímica, entre otras. por otra parte, su arreglo cristalino depende de la estructura a analizar, por ejemplo en las SiNPs se suele trabajar con NPs amorfas o cristalinas, mientras que en NPs como TiNPs se puede manejar con diferentes arreglos cristalinos como la anatasa y el rutilo [1,5,70].

Lo importante al momento de estudiar las rutas de síntesis de cualquier NPs es el enfoque a su aplicación, debido al comportamiento único de cada NP, por ejemplo, las **nanopartículas orgánicas**, donde suelen encontrarse micelas, dendrímeros, liposomas y niosomas, suelen utilizarse en áreas de cosmética, biomedicina, biotecnología y para la producción de formulaciones agrícolas como nanopesticidas, nanofertilizantes para los cuales se suele partir de nanoemulsiones que pueden mejorar el rendimiento de los activos, reduciendo su concentración necesaria, de tal forma que se eviten escenarios de bioacumulación de pesticidas o excesos de nutrientes que puedan dañar la fertilidad de los terrenos agrícolas. Estas NPs también suelen encontrarse en formulaciones cosméticas, principalmente como vehículos biodegradables de compuestos activos en la piel, debido a que se forman a partir de surfactantes no iónicos y fosfolípidos (principalmente) presentan la propiedad de degradarse dentro del estrato corneo, liberando sus activos en diferentes niveles de la dermis (según su formulación) [1,2,5,7,70–75].

Dentro de la clasificación de **nanopartículas inorgánicas** se pueden encontrar una gran variedad de NPs, desde metálicas, óxidos de metales y cerámicas, como se mencionaba anteriormente. Dependiendo de las aplicaciones buscadas se pueden elegir a las más adecuadas, por ejemplo, en el caso de las NPs **metálicas**, donde su pueden encontrar elementos como plata (Ag), oro (Au), aluminio (Al), cobre (Cu), zinc (Zn), cesio (Ce), selenio (Se), hierro (Fe), entre otros, son ampliamente utilizados como desinfectantes debido a sus propiedades antimicrobiales, las cuales han demostrado inhibición ante el crecimiento de patógenos comunes como *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), *Candida albicans*, así como ante hongos comunes en productos agrícolas durante y postcosecha, como *Hemileia Vastratrix* (mejor conocida como la roya del café), *Aspergillus niger* y *Aspergillus Fumigatus* [5,70,76–89].

Las NPs de **óxidos metálicos** suelen utilizarse en recubrimientos con la finalidad de modificar las propiedades fisicoquímicas de ciertas superficies, que pueden abarcar desde recubrimientos en la epidermis como protectores solares,

donde se pueden encontrar NPs de ZnO, TiO₂ y CeO₂ principalmente. Además, se encuentran los tratamientos vitreos que modifican las interacciones superficiales de vidrios con respecto a ciertos líquidos, por ejemplo, se suelen utilizar para inducir efectos de hidrofobicidad o hidrofílicos, dependiendo de las aplicaciones deseadas, en estas aplicaciones suelen encontrarse las NPs de SiO₂, TiO₂ y ZnO, aunque también se han demostrado efectos antimicrobiales al funcionalizar estas NPs con activos orgánicos o con otras NPs como de plata, cobre, zinc y titanio, en el caso particular del SiO₂ se suelen obtener diferentes estructuras desde NPs sólidas, huecas o mesoporosas para su aplicación como vehículo de activos en áreas de cosmética, agricultura, biomedicina, recubrimientos antimicrobianos, entre otros [5,70,74–76,78,79,85,89–99].

Como NPs de óxidos metálicos también pueden encontrarse las NPs FeO y MgO, normalmente utilizadas en tratamientos médicos por sus propiedades magnéticas, mejorando el rendimiento de los medicamentos a través terapias controladas. Los óxidos de cerio y cesio, aunque no se han explorado tanto como los anteriores, suelen utilizarse en tratamientos médicos, en cosmética por sus propiedades antioxidantes y como antimicrobiales. A su vez, estas NPs se suelen implementar como recubrimientos protectores ante su forma metálica, debido a que de esta forma pueden ralentizarse ciertos efectos corrosivos, en esta área suelen encontrarse las NPs de Al₂O₃ y Fe₂O₃ [93–95,100–109].

Nanopartículas de silicio.

Una de las nanopartículas de gran interés de investigación y en aplicaciones industriales son las nanopartículas de silicio, o más bien, de sílice, debido a su gran versatilidad, baja toxicidad, biodegradabilidad y compatibilidad con otros materiales, lo que hace posible su aplicación en campos desde agronomía, cerámicos, materiales vítreos, biotecnología, cosmética, medicina, entre otros. La sílice puede encontrarse en la naturaleza como el segundo mineral más común y abundante en la corteza terrestre, suele encontrarse en yacimientos minerales en forma de cuarzo y en sus respectivos derivados como amatista, cuarzo citrino, cuarzo lechoso y tridimita.

Al igual que gran parte de las nanopartículas, pueden obtenerse a partir de métodos “*top down*” partiendo de su forma mineral y “*bottom up*” desde precursores en forma de silicatos y alcóxidos. Donde los métodos más comunes son los “*bottom up*” debido a que demandan una menor cantidad de energía, recurso económico, tiempo, presentan mayor facilidad para escalarse y un mayor control tanto de la síntesis como de las nanopartículas obtenidas. Dentro de los métodos más comunes de síntesis se pueden encontrar el método de Stöber, que es el método más utilizado que parte de los principios de Sol-Gel, seguido de métodos basados en plantillas de surfactantes que permite obtener diversas morfologías como estructura sólida, carcasa con núcleo (core shell) y mesoporosas.

La sílice es uno de los compuestos más estudiados debido a su baja dependencia de cambios térmicos con respecto a sus propiedades como baja tensión superficial (23-25 mN/m), estabilidad ante exposición a radiación Ultra Violeta (UV), alto porcentaje de transmitancia (75-95%), biodegradabilidad y biocompatibilidad [39,110–114]. Su clasificación depende de su medio de obtención, tal como sílice geotérmica (residuos de plantas geotérmicas), sílice pirogénica (combustión en ceniza de materiales como cáscara de arroz) o sílice biogénica (sintetizada a partir de diatomeas), así como a partir de arreglo molecular de largo alcance como sílice cristalina o amorfa [39,110–115]

A diferencia de otras nanopartículas, cuando se habla de SiNPs suele hablarse de morfologías esféricas, donde se pueden subclasificar entre SiNPs sólidas, de coraza (core shell), huecas, mesoporosas y recientemente se ha comenzado a trabajar con nanotubos. Además, las SiNPs, pueden clasificarse de acuerdo con su funcionalización, donde se pueden encontrar las SiNPs PEGiladas, SiNPs hidrofóbicas, SiNPs con recubrimiento polimérico, con carga genética, con ligandos objetivos, con recubrimiento metálico, magnético, entre otros [116,117].

Dentro de las aplicaciones de sílice más estudiadas se pueden encontrar la liberación controlada de medicamentos, dispositivos de microfluídica en identificación de toxinas a través de nanopartículas huecas de sílice (laboratorios en papel), materiales porosos hidrofóbicos/oleofílicos para separación de mezclas

de hidrocarburos en agua, dispersantes para formulaciones secas, diseño de superficies y recubrimientos para modificación de superficies exhibiendo propiedades de hidrofobicidad con ángulos de contacto sobre los 90° así como de autolimpieza con ángulos de inclinación menor a los 5°, así como membranas porosas o fibrosas para separación y absorción específica en mezclas acuosas-oleosas [39,110–114].

Nanopartículas de titanio.

Al igual que las SiNP, las TiNP han ganado mucho interés en diversas áreas de investigación como en cosmética por sus propiedades protectoras ante la exposición a la piel a rayos UV, en áreas biomédicas debido a su capacidad para “cargarse” de activos o medicamentos para su liberación controlada, remediación debido a sus propiedades catalíticas e incluso en aplicaciones de reforzamiento como en bio-cerámicos, llantas, cementos y en recubrimientos que pueden modificar las propiedades superficiales como inducir hidrofobicidad o modificación del índice de refracción [118–121].

Dentro de los métodos más estudiados para la síntesis de TiNP se pueden encontrar Sol-Gel, hidrotérmico, solvotermal y por deposición de vapor químico, que pueden clasificarse dentro de los 5 grupos generales para métodos de síntesis de TiNP como sol-gel, métodos de deposición, métodos sonoquímicos y asistidos por microondas, métodos hidro- solvotermal y métodos de oxidación. Normalmente cuando se habla de síntesis de TiNP, se habla de su ordenamiento cristalino, que puede existir en 3 fases, como la anatasa, rutilo y brookita [118].

Las fases más estables o que son más posibles de obtener y por ende las fases más estudiadas son la anatasa y el rutilo, siendo el rutilo un reordenamiento por tratamiento térmico de la anatasa y brookita, mientras que a estos se les conoce como productos cinéticos del rutilo que además es la fase con mayor simetría y estabilidad ante temperatura y presión. Pese a esto, se siguen estudiando diversas vías de síntesis para poder obtener brookita pura ya que hasta el momento suele presentarse en un polimorfismos con las otras fases [118,122].

En comparación con sus óxidos comerciales, su forma nanométrica ha ganado interés debido a la aplicaciones que puede desempeñar gracias a su nanoestructura, como sus propiedades ópticas en cosmética al poder desarrollar un bloqueador solar transparente en la región visible, que en su forma macro no podría desarrollarse debido a su comportamiento como pigmento blanco, además, en su forma nano se pueden funcionalizar con polímeros de silicio como polidimetilsiloxano (PDMS), polisacáridos como quitosano y pectina para mejorar sus propiedades como bloqueador solar, así como para reducir los posibles riesgos por la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Otra manera de obtener TiNP funcionalizadas es mediante su síntesis fitoquímica, donde los fitoquímicos de ciertas plantas ayudan a reducir los cationes de titanio y estabilizarlos mediante un capeado, estos mismo fitoquímicos pueden ayudar a reducir el riesgo por formación de ROS y, además, inducir propiedades como regenerativas (quitosano y aloe vera por mencionar algunos), antiinflamatorias, antimicrobiales, etc. [74,75,99,121,123,124].

Estas propiedades de las TiNP dependen directamente de su ordenamiento de largo alcance, por ejemplo, el rutilo presenta un mayor índice de refracción, siendo de 2.72, mientras que para la anatasa y la brookita de 2.52 y 2.63 respectivamente, además, presenta una absorbancia mayor del espectro UV, por lo que suele utilizarse mucho en formulación de protectores solares como filtro inorgánico y en pigmentos, además de presentar un menor riesgo de formación de ROS que la anatasa [122].

Tanto la anatasa como el rutilo tienen una estructura de cristal tetragonal basadas en enlaces octaédricos de TiO_6 , pero se diferencian por el ordenamiento de los octaedros de TiO_6 , en el caso del rutilo. El octaedro presenta una distorsión irregular en su sistema ortorrómbico, por lo que presenta menor simetría que el sistema ortorrómbico en la anatasa. Además, esta alteración simétrica conlleva a una modificación en la coordinación de los octaedros, donde en el rutilo, cada octaedro se coordina o se enlaza con otros 10 octaedros, compartiendo 2 pares de oxígenos con 2 octaedros, mientras comparte 8 oxígenos en sus esquinas con otros

8 octaedros. Mientras que, en la anatasa, este ordenamiento existe con 8 octaedros circundantes, compartiendo 4 esquinas con 4 octaedros y 4 padres con 4 octaedros. Además, a diferencia de la anatasa, en el rutilo los enlaces Ti-O son más largos y las distancias entre Ti-Ti son más cortas (figura 10) [124].

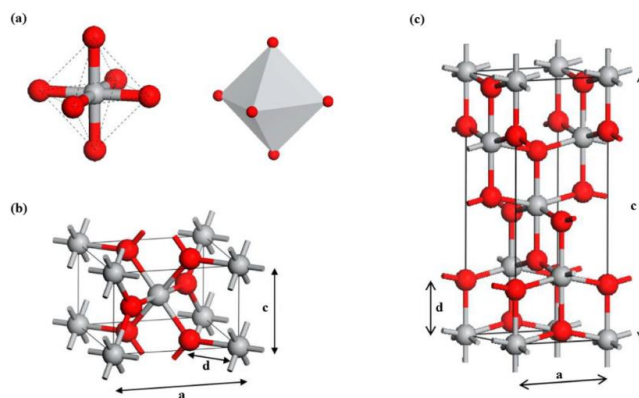


Figura 10. Representación esquemática de (a) octaedro de TiO_6 en anatasa y rutilo (TiO_2), (b) estructura tetragonal del rutilo, (c) estructura tetragonal de la anatasa [124].

Nanopartículas de zinc.

Las nanopartículas metálicas como son Zn, Ag, Cu y Ti, han ganado especial interés en diversos campos de aplicación e investigación, lo que se debe principalmente a la reducción de su toxicidad de su forma nanométrica en comparación con su forma de bulto. Las ZnNPs, suelen variar en su morfología y aplicación dependiendo su ruta de síntesis, donde destacan los métodos de síntesis química y biogénica como precipitación, transporte de vapor, tratamientos hidrotérmicos, Sol-Gel, sublimación térmica y reducción química o reducción verde. Dependiendo de la ruta de síntesis, se pueden obtener morfologías como nanotubos, nanovarillas, nanoplatos, nanocajas, nanoesferas, nanocables, nanoagujas, nanoanillos y nanocintos [125,126].

Las ZnNPs se diferencian debido a sus propiedades refractivas o de protección ante rayos del espectro ultravioleta (región UVA II de 340-400 nm), por lo que suelen aplicarse en el desarrollo de bloqueadores solares, así como en recubrimientos protectores para textiles y ciertos cerámicos. Además de su aplicación en cosmética como protectores solares, las ZnNP también presentan propiedades antimicrobiales frente bacterias Gram negativas como *Escherichia coli*,

Klebsiella pneumoniae y *Pseudomonas aeruginosa*, así como en Gram positivas como *Staphylococcus aureus* y *Enterococcus fecalis*, mostrando mejores resultados contra Gram positivas [80,81,127–130]. También, suele aplicarse en recubrimientos textiles ya sea por sus propiedades protectoras de rayos UV o antimicrobianas o con alguna modificación superficial como recubrimiento para inducir hidrofobicidad, como retardadores de fuego [129].

El comportamiento antimicrobial de las ZnNP se debe a la generación de especies reactivas de oxígeno o ROS por sus siglas en inglés (“Reactive Oxygen Species”) a través de la actividad foto-catalítica de la superficie de las partículas de ZnO para formar cationes de Zn^{+2} . Aunque a pesar de tantos estudios aún no se logra describir su mecanismo de acción, se proponen dos principales mecanismos, bajo exposición UV y luz visible donde la actividad foto-catalítica de las ZnNP puede producir dos de las principales especies ROS para su comportamiento antimicrobial (H_2O_2 y $\cdot OH$), donde las ZnNP pueden ser absorbidas por las bacterias, irrumpiendo su membrana celular, además las ROS generadas pueden incorporarse fácilmente en la membrana celular, causando disrupción de sus componentes celulares como ADN, lípidos y proteínas a través de estrés oxidativo. A su vez, los cationes disueltos de Zn^{+2} también pueden penetrar la membrana celular e inhibir la actividad de enzimas respiratorias. En ausencia de luz, se asume que el mecanismo se debe a la adición de las partículas de ZnO en la membrana celular y a la acumulación de Zn^{+2} en el citoplasma [81,127,129,130].

Dentro de otras aplicaciones en recubrimientos de las ZnNPs se pueden encontrar su aplicación como prevención del biodeterioido en monumentos o construcciones a partir de ZnNPs modificadas como hidrofóbicas con actividad antifúngica, además, se utilizan para mejorar la conductividad eléctrica del sustrato, ralentizar el crecimiento de llamas o incendios, inducir efecto de autolimpieza y/o purificación de agua por actividad fotocatalítica [129].

Nanopartículas de plata.

Las AgNPs son las nanopartículas debido a su versatilidad, estabilidad química, conductividad, actividad catalítica y su resonancia superficial de plasmones, que le confieren propiedades antibacterianas, antivirales, antifúngicas y antiinflamatorias, lo que las hace las candidatas perfectas en aplicaciones de desinfección, control de plagas, funcionalización de superficies, así como en aplicaciones biomédicas como en materiales de curación antisépticos, detección y tratamiento de cáncer [131].

La reducción química y fitosíntesis son los métodos de síntesis más comunes para las AgNPs desde “bottom up”, que se basan en la reducción de cationes de plata a través de reductores como borohidruro de sodio, citrato de sodio, ácido ascórbico, polietilenglicol, al igual que su estabilización mediante capeadores organizados como polivinil alcohol (PVA), mientras que desde “top down” suelen encontrarse la síntesis por evaporación-condensación a través de un tubo de fundición, así como los métodos electroquímicos, que pueden partir desde la solución de un precursor o desde electrodos de plata [131].

Las propiedades intrínsecas de las AgNPs dependen de su ruta de síntesis, así como su morfología final, dentro de las cuales podemos encontrar nanopartículas esféricas, en formas de agregados, en forma de rodillo, en forma de cables, nanoestructuradas y nanomateriales, que se pueden realizar a partir de la deposición sobre otro nanomaterial o mediante técnicas como deposición capa a capa [131,132].

En cuanto a las aplicaciones de las AgNPs, se pueden encontrar en varios productos de segmentos como cosmética, aplicadas en la elaboración de crema o espumas limpiadoras faciales, en sanitizantes de uso doméstico y hospitalario, en recubrimientos textiles como compuesto antimicrobial y elimina olores, así como su uso en agricultura, en el desarrollo de nuevos nanopesticidas, con la finalidad de evitar el uso de pesticidas comunes con riesgos de contaminación y toxicidad. Además, suele implementarse en protección post cosecha o en recubrimientos para empaquetado de alimentos y en remediación para la eliminación de colorantes. Si

bien, la toxicidad de las AgNPs aún no es completamente clara, se ha demostrado una menor toxicidad en su forma nanométrica en comparación a su forma de bulto [131,132].

Nanopartículas de cobre.

Así como las demás nanopartículas metálicas, las CuNPs han desarrollado gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas en ámbitos de cosmética, catálisis, agricultura, biomédica, medicina, entre otras. Dentro de las principales diferencias de las CuNPs con respecto al resto de las MNPs, se basa en que presentan mayor estabilidad de aglomeración, menor costo de producción, mayores posibilidades para producción a escala y su mayor foto estabilidad en comparación con las MNPs plata y oro. Dentro de sus métodos de síntesis se suelen encontrar fresado mecánico, ablandamiento laser y electroquímica, así como precipitación, formación de coloides, sol-gel, deposición de vapor en vacío, reducción química y micro emulsión en el caso de métodos “*top down*” y “*bottom up*” respectivamente. Es importante recalcar que el método de síntesis suele definir la aplicabilidad de las nanopartículas obtenidas, por ejemplo, cuando utiliza síntesis por fitoquímicos y/o electroquímica, las NPs suelen considerarse seguras para su aplicación en cosmética y medicina [133–135].

Además, las propiedades biocidas de las CuNPs detectadas mediante antibiogramas (técnica de difusión de disco, Kirby-Bauer) sobre *E. coli*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* y *Salmonella typhi*, así como en hongos patógenos en ciertas enfermedades de plantas en cosecha y post cosecha como *Fusarium Culmorum*, *F. Oxysporum* y *F. graminearu*, y hongos causantes de padecimientos en humanos como *Candida albicans*. Por lo que las CuNPs son ampliamente utilizadas en desinfección hospitalaria, materiales de curación, recubrimientos en textiles y en empaquetado de alimentos, así como mediante aplicaciones foliares durante el crecimiento de ciertas plantas [133,134].

4.1 Métodos de síntesis.

Sol-Gel.

El método de Sol-Gel es uno de los métodos de síntesis química más utilizado, en donde dependiendo de la fuente del precursor, se puede partir por su hidrólisis o pasar directamente a las etapas de dispersión y condensación, es importante hacer énfasis en esta diferencia porque los precursores solubles en agua como los silicatos, no suelen necesitar una etapa de hidrólisis como los compuestos no solubles como el caso de tetraetilortosilicato (TEOS) o de isopropóxido de titanio (TTIP), ya que la hidrólisis se basa en la sustitución de grupos hidroxilos por los radicales del precursor, lo cual es necesario para las reacciones de condensación que se basa en la formación de enlaces covalentes entre los óxidos de los precursores. Aunque cada precursor y elemento necesita parámetros y controles distintos, las reacciones de hidrólisis y condensación suelen ocurrir simultáneamente, y dentro de los parámetros más importantes se pueden encontrar la relación de alcohol con agua, temperatura de síntesis, estabilizantes, concentración de precursores, pH y ruta de síntesis. Por ejemplo, si se busca obtener una suspensión directamente de las reacciones de Sol-Gel o un precipitado para someterlo a un tratamiento térmico, donde se puede controlar el arreglo o fases cristalinas buscadas en el material [118,122].

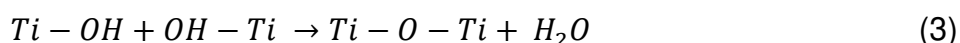
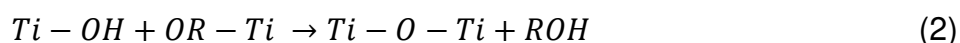
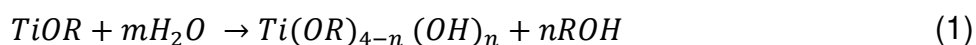
A diferencia de los métodos convencionales, los materiales producidos a partir de Sol-Gel pueden presentar arreglos cristalinos debido a que su síntesis se basa en el control cinético de los precursores, donde se permite la formación y conexión de estructuras unitarias como en el caso de tetraedros de silicio (SiO_4) y octaedros de titanio TiO_6 , lo que permite un mayor control de la síntesis y propiedades del material [136].

El método Sol-Gel se basa en la formación de suspensiones coloidales estables de nanopartículas denominadas como **Sol** a través de agregación de estructuras unitarias del precursor, que pueden presentar un arreglo cristalino o amorfo, así como estructura sólida, porosa y/o polimérica. Mientras que Gel, hace referencia a redes tridimensionales sólidas a través y suspendidas en una fase continua, la formación de esta red parte reacciones de “gelación” a través de

enlaces covalentes entre los óxidos precursores, como pueden ser SiO₂, TiO₂, ZnO, entre otros. Las reacciones de gelación y aglomeración son dirigidas por fuerzas de largo alcance como fuerzas atractivas de van der Waals [136], por lo que para prevenir la aglomeración y mejorar la estabilidad de las partículas suelen inducirse las fuerzas de repulsión que puede ser mediante la adsorción de una capa orgánica que funja como una barrera o induciendo repulsión electrostática entre las partículas. De la técnica de Sol-Gel pueden derivarse suspensiones de nanopartículas, geles “húmedos”, xerogeles y aerogeles, donde sus propiedades y producto obtenido depende principalmente de las condiciones de secado del gel [136].

Consideraciones para TiNPs.

El método de Sol-Gel es uno de los métodos de síntesis química más utilizado, en donde se parte por la hidrólisis del precursor para la formación de un núcleo o unidad básica de TiO₂, mientras que la condensación favorece el entrelazamiento de estas unidades en redes tridimensionales en agua formando una suspensión coloidal. Esto ocurre mediante la sustitución de un radical del precursor por un grupo hidroxilo, por ejemplo, en el caso del **TTIP** (isopropoxido de titanio), al estar en contacto con moléculas de agua comienzan un ataque nucleofílico en el oxígeno del enlace Ti-O-R, donde los grupos OR son desplazados por grupos OH. A su vez, las moléculas de Ti hidratadas comienzan a interactuar entre ellas mediante puentes de hidrogeno Ti-OH--OH-Ti, donde se libera una molécula de agua y se forma un enlace Ti-O-Ti, a esta reacción se le conoce como condensación y es el principio por el cual los precursores de titanio hidratados pueden comenzar a formar núcleos y estructuras hasta formar una red tridimensional [118,122].



Existen diversas consideraciones que pueden alterar la ruta de síntesis, un ejemplo de esto es la susceptibilidad del titanio por hidrolizarse debido a la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el titanio lo que puede derivar una hidrólisis y condensación sin control, donde los octaedros no logran presentar un ordenamiento de largo alcance y puede existir una amplia variación en tamaño y forma de las partículas [118].

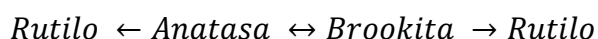
Diversos factores o parámetros influyen en la síntesis de las TiNP, desde el precursor de titanio, el solvente, si su hidrólisis será por adición de agua o no, pH, electrolitos, presencia de otras moléculas orgánicas (como ácidos orgánicos), temperatura de síntesis, tiempo de gelación, temperatura y tiempo de secado, así como de calcinado y/o sinterizado. Un ejemplo, es como variando el pH y el tipo de ácido utilizado, se pueden obtener o predisponer la o las fases deseadas, se ha reportado que a pH entre 0.5 y -0.5 con HCl puede formar estructuras frágiles, que pueden reordenarse a temperaturas alrededor de los 450°C y obteniendo rutilo como fase dominante, mientras que a pH menor a 4 con H₂SO₄ se puede favorecer la estabilidad de la estructura, por lo que se necesitaría mayores temperaturas para reordenar el TiO₂ de anatasa a rutilo [122,137].

Estos parámetros de síntesis son importantes debido a que durante el tratamiento térmico puede ocurrir una transición de fases mediante un reordenamiento de largo alcance, por ejemplo, una transición de anatasa a rutilo (ART), de anatasa a brookita (ABT), brookita a anatasa (BAT), o brookita a rutilo (BRT), mientras que las transiciones de rutilo a anatasa o brookita no suelen ocurrir debido a que la fase rutilo es la que se encuentra mayormente favorecida por equilibrio termodinámico, siendo la fase más estable a diferentes temperaturas y presiones, debido a su arreglo lineal, que permite la relajación de enlaces Ti-Ti [122].

Por ejemplo, el óxido en la anatasa tiene un ordenamiento cúbico centrado en las caras (fcc), para la ART, se necesita reordenar en un empaquetamiento hexagonal, donde es necesario el rompimiento de 2 de los 6 enlaces Ti-O en el octaedro de la anatasa y 7 de los 24 hablando de su celda unitaria, normalmente el proceso ocurre entre 600-1,100°C; este rompimiento de enlaces Ti-O debe ir

acompañado de un reordenamiento cristalino que normalmente requiere de altas temperaturas como de calcinación o sinterizado, mayores presiones atmosféricas y en ciertos casos condiciones de vacío, con la finalidad de crear vacancias de oxígeno que forjen una transición de un polimorfo como la anatasa a un ordenamiento cristalino de rutilo [122].

Incluso, existe una predisposición por la fase a cristalizar de acuerdo con ciertos parámetros de síntesis y con la ruta de transformación de fase, por ejemplo, las transformaciones ART y BRT pueden realizarse directamente si ya existe un cristal de rutilo en la estructura o los núcleos de anatasa y brookita pueden formar una interfase para promover la nucleación de rutilo. Además, el tamaño de partícula previo a la transformación de fase también influye en la estabilidad de la fase preliminar, de acuerdo con diversos autores, la anatasa es estable en un tamaño de partícula < 11 nm, la brookita < 30nm y el rutilo > 30nm [122].



Pese a esto, la transformación de fases no se encuentra limitada solamente a los tamaños de partícula, sino también a los parámetros de secado y grupos funcionales que intervienen durante la síntesis. Por ejemplo, en un medio acuoso durante un tratamiento hidrotermal, la ART ocurre a través de diferentes ciclos de disolución (de la fase con mayor energía libre) y precipitación (de la fase con menor energía libre), donde la disolución puede favorecer la ART por protonación de superficie o la ABT o BAT por hidroxilación, seguido de una re precipitación de la fase más estable [122].

pH: En un medio acuoso, las especies de Ti^{+4} se encuentran coordinadas octaédricamente mediante sus orbitales *d* vacíos con la capacidad de aceptar pares de electrones de un ligando nucleofílico como el grupo hidroxilo o de una molécula de agua, formando especies de titanio hidratadas. Donde en ausencia de un agente quelante, el pH del medio define el crecimiento y/u orientación de los productos de condensación, de tal manera que, a pH básicos, se favorecen las reacciones de olación, oxolación y deoxolación en direcciones apicales, que favorecen la formación de la anatasa. Mientras que, a pH bajos, la deoxolación se ve

interrumpida, por lo que la reacción de oxolación tiende un crecimiento lineal a través del plano ecuatorial de los cationes, resultando en cadenas que favorecen la formación de rutilo, además, en pH ácido las reacciones de condensación se relentecen en comparación a la hidrólisis debido por la repulsión de los cationes metálicos hidratados, esto facilita la formación de geles con huecos que pueden traducirse en estructuras frágiles y por ende pueden colapsarse fácilmente durante el tratamiento térmico, favoreciendo la ART y/o BRT [122].

En ambientes alcalinos, donde los octaedros de titanio se encuentran hidroxilados, se facilita la formación de incluso dos puentes de hidrogeno entre dos octaedros, de tal forma que se encuentren conectados por una cara triangular, lo que favorece la formación de la anatasa. Mientras que en presencia de un ácido fuerte, el grupo hidroxilo en el par de octaedros conectados por una esquina se encuentra desprotonado, por lo que la repulsión electrostática favorece la unión de un tercer octaedro en la esquina opuesta, formando una cadena lineal tridimensional compartiendo vértices, que favorece a la formación del rutilo (figura 11), otros autores han reportado el favorecimiento del rutilo a valores de pH por debajo del punto de carga cero (PZC) al TiO_2 , mientras que se favorece la anatasa, por encima del PZC [122].

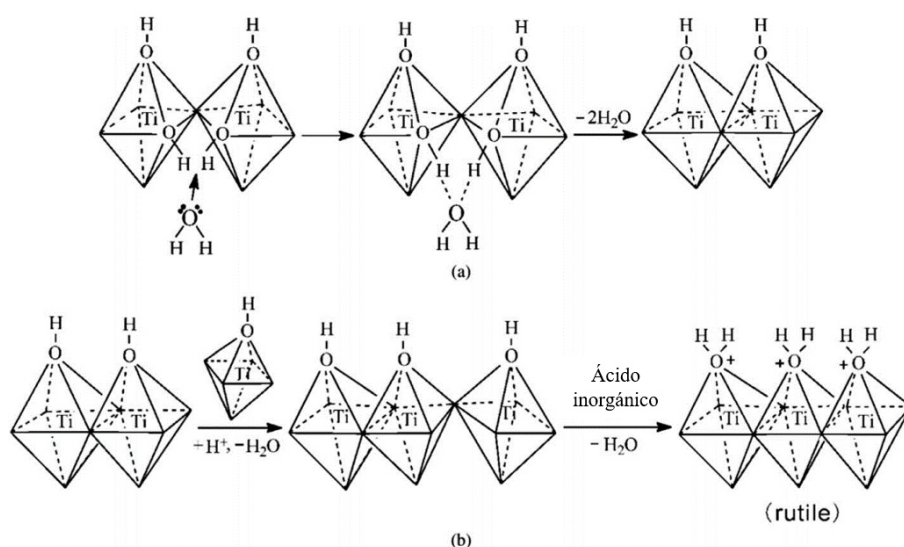


Figura 11. Formación de rutilo bajo condiciones ácidas [122].

Además, los aniones de los ácidos (orgánicos o inorgánicos) también pueden favorecer la formación de las fases debido a sus efectos estéricos, de tal forma que pueden remplazar los grupos $-OH$ o $-OH_2^+$ para formar un $\equiv Ti$ -anión, que definirá la cristalización durante las etapas de tratamiento térmico. Por ejemplo, con la adición de ácido cítrico en una alta concentración de protones resulta en una repulsión mayor entre partículas y ralentiza su agregación, lo que favorece la alineación de octaedros compartiendo bordes en lugar de caras, por ende, la formación de rutilo sobre la de la anatasa (figura 12) [118,122,138–140].

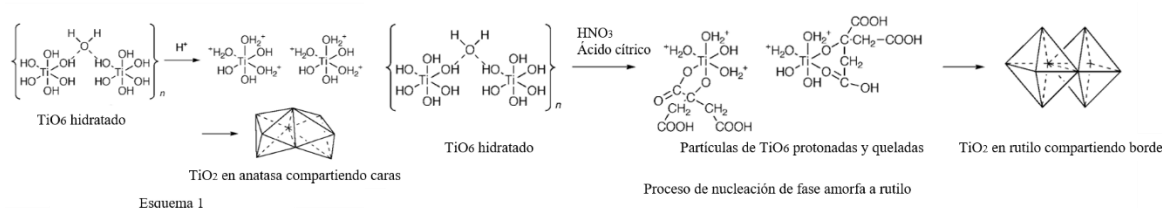


Figura 12. Comparativo de procesos de nucleación de TiO_2 , donde el primer esquema muestra un favorecimiento por la anatasa en pH alcalinos, mientras el segundo un arreglo por compartición de bordes en pH ácido, favoreciendo la formación de rutilo [140].

Si bien, el pH del medio puede determinar la fase favorecida, esto ocurre en conjunto con la naturaleza del ácido, por ejemplo, se ha reportado la obtención de rutilo nanométrico en altas concentraciones de HCl (2M) con un pH de -0.6, mientras que con H_2SO_4 se ha reportado el favorecimiento de la anatasa. Mientras que con ácidos orgánicos como acético, fórmico y cítrico (por mencionar algunos) se ha reportado el favorecimiento de ambas fases a diferentes regiones de pH, aunque en particular el efecto estérico de sulfatos y acetatos pueden inducir la condensación de octaedros en forma de zigzag, favoreciendo la formación de la anatasa [122,141].

Contenido de agua: A partir de la formación de núcleos, comienza el proceso de crecimiento de las NPs a través de engrosamiento o de agregación que son las vías clásicas y no clásicas de crecimiento, respectivamente. Estos procesos pueden competir con los de nucleación, donde la velocidad de transformación de fase y la cinética de crecimiento definirán el tamaño, morfología y composición (en

fases) de las partículas. De manera general, pueden encontrarse dos regímenes de síntesis a partir de la relación molar de agua y titanio:

- **$r < 10$** : Cuando la relación es menor a 10, se pueden formar agregados mono dispersos con tendencia esférica de 0.5-1 nm.
- **$r > 10$** : Cuando la relación es mayor a 10, se aceleran las reacciones de nucleación y crecimiento en segundos como resultado de la alta velocidad de hidrólisis, lo que produce grandes precipitados, que dependiendo del pH del medio pueden atravesar por un proceso de peptización, donde se redisuelven en el medio y pueden favorecer la formación de núcleos de rutilo y/o la ART [122].

Además, es importante poder controlar el contenido de agua en durante la síntesis, esto se debe a la diferencia de electronegatividad del oxígeno y el titanio, donde un bajo contenido de agua ayudará a controlar la velocidad y homogeneidad de la hidrólisis, ya que se favorece la polimerización por condensación con la formación de enlaces Ti-O-Ti.

Mantener alta la concentración de agua puede favorecer la formación de rutilo mediante el incremento de velocidad en la hidrólisis y la reducción de tiempos de gelación lo que provoca la formación de grandes partículas con entrecruzamiento favorecido para ART [118,122].

Varios autores han reportado el uso de relaciones molares de la concentración de agua con respecto a la concentración del alcóxido, a partir de estas relaciones se han podido establecer 3 casos principales que pueden ocurrir durante la síntesis, aunque los 3 pueden ocurrir al mismo tiempo, siempre habrá un caso predominante. Incluso se ha definido que, para poder completar la hidrólisis de un alcóxido, serán necesarias la misma cantidad de moléculas de agua que sus radicales OR (figura 13) [118,138].

Caso I: Cuando el valor de R_w es menor a 4, la hidrólisis de los alcóxidos con las moléculas de agua es incompleta, por lo que las reacciones de condensación ocurren entre los monómeros.

Caso II: Cuando el valor de R_w se encuentra entre 2 y 4 los alcóxidos se ven altamente afectados por el ataque nucleofílico lo que conlleva a la formación de una red tridimensional.

Caso III: Cuando la relación se encuentra justo por encima del valor crítico, la hidrólisis del alcóxido puede completarse para poder formar los núcleos de las partículas.

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[Alcóxido]} \quad (4)$$

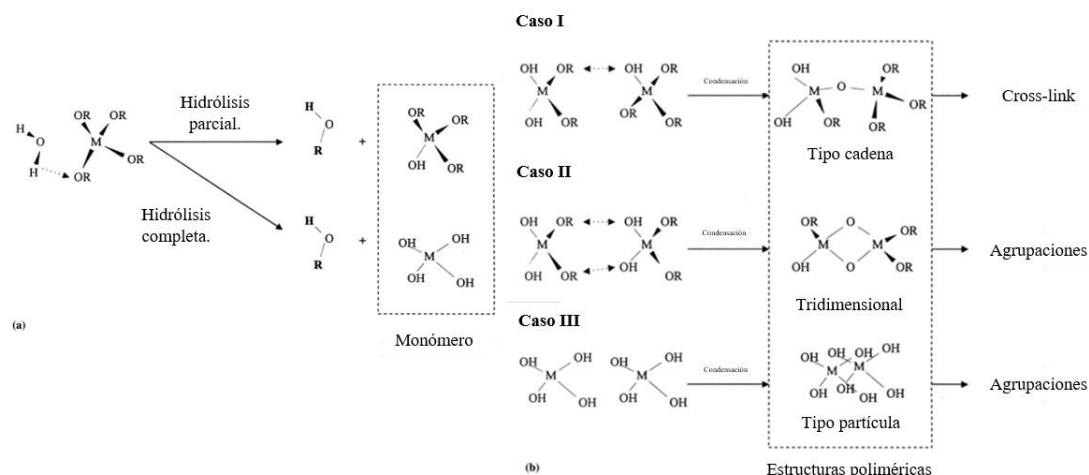
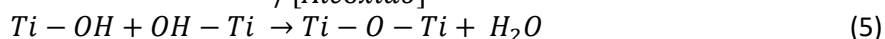


Figura 13. Representación esquemática de escenarios donde a) muestra una hidrólisis parcial y completa, mientras b) muestra los posibles clases de condensación en diferentes relaciones molares de $Ti^{+4}:H_2O$ [118].

Temperatura: A bajas temperaturas suelen obtenerse partículas más grandes, pues se reduce la velocidad de hidrólisis y al comenzar una condensación prematura, pueden formarse partículas de mayor tamaño, en cambio a temperaturas entre 25-50°C se pueden obtener partículas de menor diámetro, diversos autores han reportado obtener menores tamaños a 50°C (en medios con exceso de agua), a mayores temperaturas se pueden obtener mayores temperaturas al incrementar la energía térmica de los coloides, reducir su viscosidad, la constante dieléctrica del solvente, que al reducir la barrera electrostática de la partículas podría favorecerse su agregación [118,138,139].

Así como la temperatura de síntesis puede definir el tamaño de partícula, también influye en la predisposición por obtener una fase sobre otra, por ejemplo, varios autores han reportado que a temperatura ambiente (25°C) puede favorecerse la formación de rutilo, mientras que incrementando la temperatura de síntesis a 50°C y/o 70°C se favorece la formación de anatasa, esto se ha reportado tanto en métodos hidrotermales, sol-gel, sonoquímicos y en peptización, esto suele reflejarse en las temperaturas de calcinación necesarias para ART [122].

Precursor y concentración del precursor: La concentración del precursor puede favorecer la formación de una fase, así como su transformación, donde una alta concentración de Ti^{+4} incrementa la velocidad de agregación, formando estructuras “débiles” y con mayor área de contacto, lo que puede favorecer la ART con menor energía, por ejemplo, aplicando un tratamiento térmico desde 400°C por 1 hora, se ha reportado al rutilo como fase dominante en relaciones de 30:1 de Ti^{+4}/H_2O [118,122,139].

Para reducir la velocidad de hidrólisis y el tamaño de partícula, se recomienda utilizar alcóxidos de titanio como precursores, donde conforme aumente el tamaño del radical, se reduce la velocidad de hidrólisis y el tamaño de partícula, de tal forma que los radicales de los precursores pueden ordenarse en orden como reducen la velocidad de hidrólisis como: etóxidos > propóxidos > isopropóxidos > butóxidos [118,138,139].

Solvente y concentración: El largo de la cadena del solvente puede incrementar o reducir la velocidad de hidrólisis, de tal manera que los solventes de mayor tamaño (como butóxidos) pueden inducir un periodo de inducción, donde se favorecen las reacciones de nucleación primaria y polimerización, este periodo puede incrementarse al incrementar la longitud del alcohol y en condiciones de pH ácido, por ejemplo a pH 3, la hidrólisis se encuentra catalizada por los protones y la protonación de los grupos hidroxilos en los aglomerados de titanio puede retardar las vías de condensación mediante la inhibición de los ataques nucleofílicos [122].

Se ha reportado que el solvente donde se suspendan las partículas, que puede ser el mismo medio de síntesis si se mantuvieron estables o un medio donde

se redispersaron después de un tratamiento térmico, puede afectar el tamaño de las partículas, esto se debe a que a partir de la nucleación, las partículas pueden continuar creciendo, ya sea por condensación o por agregación, entonces, dependiendo del solvente en el que se encuentren, este determinara las interacciones entre las partículas, de tal forma que pueden obtenerse partículas de mayor tamaño cuando el alcohol donde se encuentran es de alto peso molecular (en comparación con otros alcoholes), a su vez, esto se ve incrementado cuando el alcohol se encuentra en altas concentraciones; esto se debe a que en estas condiciones decreta la constante dieléctrica del solvente, lo que reduce la estabilidad de las partículas y puede inducir o acelerar un nuevo ciclo de re agregación [118,138,139].

Otros determinantes: Otros parámetros que pueden influenciar la predisposición de las fases, son los lavados previos al tratamiento térmico, por ejemplo, los lavados con alcohol (como isopropílico o etílico) pueden suprimir la cristalización de la anatasa, promoviendo la ART, mientras que los lavados con agua pueden favorecer la formación de la anatasa, esto se debe al efecto deshidratante del alcohol, que reduce la posible formación de puentes de hidrogeno durante el tratamiento térmico que pueden originar la formación y estabilización de la anatasa, además reduce la cantidad de partículas aglomeradas, mientras que los residuos orgánicos remanentes pueden servir como sitios de nucleación para rutilo [122].

También el tiempo de agregación puede incrementar la temperatura requerida en el tratamiento térmico para que ocurra la ART, esto puede ocurrir por ejemplo en un rango de 12-48 horas de agregación.

Consideraciones para SiNPs.

Química del silicio.

Después del oxígeno, el átomo de silicio es el segundo elemento más abundante, mientras que el apareamiento de estos elementos compone hasta el 75% de la corteza terrestre, denominado como sílice (SiO_2), no haciendo referencia a una fórmula molecular $\text{Si}=\text{O}=\text{Si}$, si no a la relación 1:2 que predomina en la

estructura cristalina de la sílice, donde cada átomo de silicio ($4e^-$ de valencia) se encuentra favorecido termodinámicamente para la formación de 4 enlaces covalentes con diferentes átomos de oxígeno (Si-O 464 kJ/mol), completando la capa de valencia del silicio, mientras que cada átomo de oxígeno tiene la posibilidad de compartir su e^- de valencia libre con otro tetraedro, por lo que la sílice se encuentra en un arreglo tridimensional de estructuras tetraédricas, en lugar de dos dobles enlaces (Si=O 640 kJ/mol) [115,142,143].

Esto se debe a la configuración electrónica del silicio ($[\text{Ne}]3s^23p^2$) que permite la hibridación de los orbitales sp^3 , presentando una mayor estabilidad en estructura tetraédrica (109.5°) que en una configuración lineal (sp) mediante un enlace simple y un triple enlace o trigonal plana (sp^2) con dos enlaces simples y uno doble [39,110–115].

A su vez, el orbital 3d disponible le permite formar estructuras bipirámides (pd^3) con 5 o 6 enlaces coordinados en contacto con halógenos, llevando al silicio a su máximo nivel de oxidación, los compuestos halogenados de silicio incrementan su estabilidad conforme aumenta su electronegatividad ($I < Br < Cl < F$) [39,110–115].

En comparación con la química del carbono, aun siendo uno de los átomos más abundantes del planeta, la química del silicio si bien es amplia, es menor a la del carbono, lo cual se debe en primera estancia a su baja capacidad de catenación (Si-Si 226 kJ/mol), formar enlaces con diversos grupos funcionales como su análogo el carbono, así como formar estructuras lineales o cíclicas estables (Si-H 318 kJ/mol) por lo que los compuestos de silicio más abundantes son los minerales formados por silicatos mediante enlaces siloxano (Si-O-Si), como la zeolita [115,142,144].

El entendimiento del arreglo molecular de la sílice es importante debido a que el tetraedro de silicatos representa a la unidad en los arreglos tridimensionales de la sílice cristalina (pura) y amorfa (con impurezas catiónicas como sodio y potasio), mientras que a la combinación de estructuras cristalinas y amorfas se le conoce como sílice vítrea. La diferencia entre estas estructuras es fundamental para las

aplicaciones de nanopartículas de sílice, dado que las estructuras cristalinas pueden provocar un tipo de fibrosis pulmonar denominada como *silicosis* [145,146].

La sílice es un compuesto insoluble a temperatura ambiente que solamente puede ser disuelta en medios altamente alcalinos produciendo su anión tetraédrico, el ortosilicato (SiO_4^{4-}) e hidrógeno en forma gaseosa $\text{H}_{2(g)}$, dependiendo del medio de su reacción, pueden obtenerse silicatos como metasilicato (Na_4SiO_4) y ortosilicato de sodio (Na_2SiO_3) al ser fundidos junto con arena sílice y carbonato de sodio (1400°C), al agregar carbonato de calcio a la mezcla y enfriando rápidamente puedes elaborarse vidrio, mientras que al adicionar óxido de boro (B_2O_3) se obtiene el borosilicato que es utilizado normalmente producir instrumental de laboratorio bajo su nombre comercial Pyrex® [142].

La solubilidad de los silicatos depende de la capacidad del medio como donador de protones. En condiciones ligeramente más alcalinas (pH 9), se puede encontrar ligeramente desprotonada como $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ y a pH superior a 12 como $\text{SiO}(\text{OH})_2^{2-}$, mientras que a $\text{pH} > 12$ son completamente solubles. Los aniones de silicatos pueden ser hidrolizados mediante ácidos débiles, incluso por las moléculas de agua, donde dependiendo de la concentración de silicatos, que al actuar como bases modifican el pH del medio. Cuando el pH de la reacción es cercano a 7 el silicato es completamente hidrolizado en ácido ortosilicato, también conocido como sílice soluble (figura 14) [115,142,144,147,148].

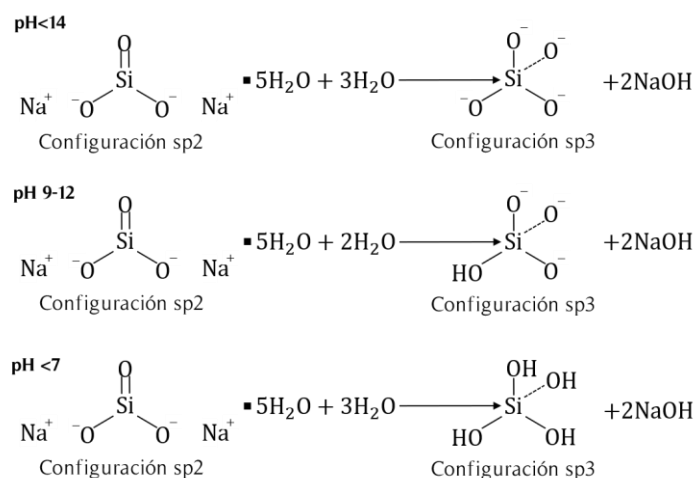


Figura 14. Solubilidad de metasilicato de sodio a diferentes niveles de pH.

De las principales conformaciones del silicio se pueden encontrar su forma protonada en conformación tetraédrica como silanos (SiH_4 , figura 15), desprotonada como silicatos (SiO_4^{4-} , figura 15), su grupo funcional hidroxilado como silanol (SiOH , figura 15), su forma hidrolizada como ácido silícico o ácido ortosilícico (SiOH_4 , figura 15), en forma polimérica por enlaces siloxanos (Si-O-Si , figura 15) con sustituyentes alquilo como organosiloxanos, así como con sustituyentes alcóxidos como organosilanos o siliconas [39,110–114]. La solubilidad de los compuestos a base de silicio depende de su la capacidad del medio como donador de protones. En condiciones ligeramente más alcalinas (pH 9), se puede encontrar ligeramente desprotonada como $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ y a pH superior a 12 como $\text{SiO}(\text{OH})_2^{2-}$ [149–151].

En particular, los organosilanos (figura 15) han sido considerados como una alternativa para reducir la energía de superficie por recubrimiento debido a su baja toxicidad, alto grado de biodegradabilidad, estabilidad térmica, alto grado de transmitancia y su baja tensión superficial. También, son conocidos como agentes de acoplamiento o como promotores de adhesión debido a su capacidad para reaccionar con materiales orgánicos o inorgánicos por la diferente afinidad de sus grupos funcionales. Suelen implementarse para mejorar las propiedades mecánicas y añadir rugosidad a superficies con “*fillers*”, que pueden ser otras partículas de orden micrométrico o nanométrico (ej. nano cristales de celulosa y nanopartículas de sílice), además, optimizar tiempos y reacciones de curado para recubrimientos como ceras, plastificantes y pinturas.

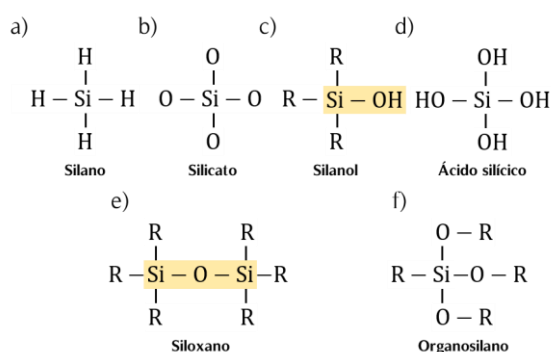


Figura 15. Compuestos de silicio: a) silano, b) silicato, c) grupo silanol, d) ácido silícico, e) siloxanos, f) organosilanos.

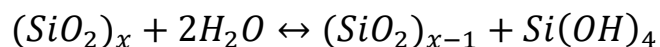
Silanización de superficies es un atractivo método para modificar materiales hidrofílicos como celulosa confiriéndoles propiedades hidrofóbicas de forma práctica y económica. Durante la reacción de hidrólisis de silanos se forma silanol (SiH_3OH) que reacciona con los grupos hidroxilos de la celulosa formando enlaces covalentes que actúan como un sistema de separación entre el medio acuoso y las fibras de celulosa evitando su interacción durante la adsorción de aceites en sistemas heterogéneos, quedando libres los grupos vinilos del silano para interactuar con aceites o polímeros.

Dentro de estos compuestos, los más utilizados como base de recubrimientos (ej. Pinturas) son los que pueden entrelazarse “*cross-link*” en presencia de humedad, utilizando su grupo hidrolizable para formar enlaces covalentes con la superficie (figura 16), dándole propiedades antiestáticas y antibacteriales. La modificación de los organosilanos puede resumirse en 4 etapas mencionadas en la figura 17 donde en la primera etapa ocurre la hidrólisis de los 4 grupos lábiles del tetraetil ortosilicato (TEOS) para su posterior condensación de oligómeros a través de enlaces siloxanos (Si-O-Si), seguido de su unión con un sustrato con grupos hidroxilos libres mediante puentes de hidrógeno así como su curado que puede ser por inducción de calor o por tiempo formando enlaces covalentes con el sustrato (también puede ocurrir en condiciones anhidridas).

Los factores que influyen durante la selección de un compuesto organosilano son la concentración de grupos hidroxilos en la superficie del sustrato, el tipo de superficie donde se aplicará, estabilidad hidrolítica del enlace que se desea formar y las dimensiones físicas del sustrato. Normalmente se recomienda iniciar con silanos de 3 grupos alcoxi en aplicaciones como recubrimiento, selladores y adhesivos, debido a que estos compuestos tienden a depositarse como una película polimérica, recubriendo eficientemente la superficie.

Los grupos silanos muestran compatibilidad de adhesión excelente con sustratos como sílice, cuarzo, vidrio, óxidos e hidróxidos de aluminio, cerámicas como aluminio-sílice, silicón y cobre. Buena compatibilidad con óxido de estaño (SnO), talco, óxidos inorgánicos como Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , acero, hierro, asbestos,

de hidrógeno hasta finalizar con la especie soluble del silicio, el ácido silícico Si(OH)_4 que se mantienen en equilibrio iónico en medio acuoso a bajas concentraciones (70ppm-100ppm) [149–151].



El ácido silícico en concentración menor a 100-200ppm interactúa con las moléculas de agua en función al pH, donde las reacciones de hidrolisis e hidroxilación prevalecen en el medio, mientras que la reacción de condensación se ralentiza. Usualmente se establecen 2 límites que marcan 3 regiones dependientes de pH, debajo de pH 2, en el intervalo de pH 2-7 y sobre pH 7 [147,149,150,152].

El primer límite establecido por Iler se debe a su cercanía con los puntos donde la carga de las nanopartículas de sílice es cero y así como su movilidad electrónica que coinciden en pH 2 denominados Punto de Cero Carga (PZC) y Punto Isoeléctrico (IEP), respectivamente. El segundo límite se localiza donde la disolución y solubilidad de la sílice encuentran su velocidad máxima, además, la región cercana a pH 7 donde el silicio puede hidrolizarse incluso por ácidos débiles debido a su pequeño radio atómico, facilitando el mecanismo de polimerización [147,149,150,152,153].

En una solución súper saturada de ácido silícico $[\text{Si(OH)}_4] > 200\text{ppm}$, que al ser termodinámicamente inestable los monómeros de ácido silícico comienzan a polimerizarse mediante condensación de los grupos silanol en dímeros, trímeros (sucesivamente) hasta formar estructuras cíclicas o lineales, mismas que funcionan como bases para partículas. Dependiendo del pH del medio pueden formar especies cíclicas (partículas tridimensionales) o poliméricas a través de enlaces siloxanos comenzando con el proceso de agregación a través del mecanismo de maduración de Ostwald (figura 18 $\text{pH} > 7$).

En la región de pH 7-10 el crecimiento de las partículas de sílice puede continuar hasta formar una suspensión coloidal denominada como Sol, donde el tamaño de partícula dependerá de la concentración restante de ácido silícico [149–151,153,154].

Como el mecanismo de agregación es dependiente de la concentración de sílice soluble, al tener una concentración superior al 1%, el mecanismo involucra tanto oligómeros como partículas [149].

En las 3 regiones de pH mencionadas, cuando se reduce la doble capa electrónica que le provee estabilidad a las partículas suspendidas por presencia de algún electrólito (sal), las fuerzas de atracción entre los grupos silanol disponibles en las superficies vencen las fuerzas de repulsión, formando enlaces siloxano de manera tridimensional entre las partículas “suspendidas” a través de toda la fase acuosa que puede finalizar en un gel con propiedades mecánicas dependientes de la concentración de agua y enlaces siloxanos de la fase [149–151].

De acuerdo con Iler, se pueden identificar 3 puntos de polimerización, que a su vez pueden describirse diferentes regiones de pH:

- Polimerización de monómeros hasta formar partículas (figura 19, primeras etapas).
- Crecimiento de partículas (figura 19, ausencia de electrólitos).
- Precipitación de partículas o entrelazamiento hasta gelación (figura 19, presencia de electrólitos).

Debajo del punto isoelectrico de las SiNP (pH<2): Dentro de esta región, la cinética de polimerización es proporcional a la concentración de iones de hidrógeno $[H^+]$ (figura 18), donde las reacciones de formación y agregación de las primeras partículas se realizan a la par, mientras las SiNP continúan creciendo hasta obtener 2nm de diámetro, las SiNP en suspensión se caracterizan por su carga positiva así como amplia estabilidad debido a la prolongación de su tiempo de gelación, para asimilar las condiciones de polimerización en regiones sobre el IEP suele adicionarse 10ppm de ácido fluorhídrico (HF) [144,147,149,150,152].

Polimerización en la región de pH 2-7: Dentro de las técnicas para sintetizar SiNP, la región de pH 2-7 es la más estudiada debido a su aplicación en metodologías como Sol-Gel y Stöber, además, se aprovecha el medio ácido como catalizador de hidrólisis. En esta región se presenta la transición sobre el IEP donde

domina el mecanismo de agregación y carga superficial negativa (figuras 18 y 19). Las reacciones de condensación y de gelación se encuentran se caracterizadas por la concentración del ion hidróxido $[\text{OH}^-]$ [144,147,149,150,152].

Debido a la diferencia de concentración de iones $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ así como a la solubilidad dependiente al tamaño de partícula, las primeras etapas de condensación suelen demorarse hasta sobrepasar la concentración de equilibrio de ácido silícico, donde a partir de la formación de los primeros dímeros se agiliza el proceso de polimerización, esto ocurre por la tendencia de las especies menos condensadas a disolverse ($D < 5\text{nm}$) y formar enlaces siloxanos (Si-O-Si) con especies más condensadas (maduración de Ostwald). Con forme disminuye el pH de la reacción, los procesos de polimerización y despolimerización disminuyen su velocidad, incluso, cerca de su IEP los mecanismos de agregación y polimerización pueden ocurrir de forma simultánea, las partículas formadas en estas condiciones pueden alcanzar hasta un diámetro de 2-4nm [144,147,149,150,152].

Polimerización sobre pH 7: A partir de pH 7, se comparten dos fases importantes durante la síntesis, con forme aumentan los iones $[\text{OH}^-]$, aumenta la solubilidad de la sílice, lo que conlleva a reducir la velocidad de hidrólisis, mientras aumenta el ritmo de condensación, lo que conlleva a la formación de las primeras nanopartículas con 1-2nm de diámetro que fungen como base para la deposición de monómeros en su superficie mediante la maduración de Ostwald, a partir de 5-10 nm de diámetro la velocidad de maduración disminuye a temperatura ambiente, pese a esto, pueden medir hasta 4-6 μm ; puede agilizarse llevando la solución a 80°C o agregando especies de menor peso molecular (ácido silícico). Al igual que en la región de 2-7 de pH, con forme incrementa la concentración de iones $[\text{OH}^-]$ aumenta la velocidad de reacción [144,147,149,154].

Diversos autores han reportado como sobre pH 7 y en ausencia de sales aumenta la estabilidad termodinámica, de tal forma que desde pH 9 la especie ionizada del ácido silícico $[\text{Si}(\text{OH})_3^-]$, en pH 10 se pueden obtener Sol estables con potencial Z de hasta -30mV que debido a su repulsión no se observa interacción entre las partículas (agregación o gelación). A diferencia de otras regiones de pH, a

partir de la condensación de monómeros se pueden obtener estables trímeros cíclicos en pH 12, además, sobre pH 13, el ácido silícico es completamente desprotonado en silicato facilitando su condensación mediante enlaces siloxanos (Si-O-Si) [144,147,149,150,154].

Influencia del medio de reacción: Al utilizar solventes altamente miscibles en agua como metanol se facilita la penetración del solvente en las aglomeraciones de metasilicato promoviendo la formación de enlaces siloxano y las reacciones de condensación. Se ha reportado la obtención de partículas densas en metanol, huecas con etanol y propanol (coraza más delgada con respecto al etanol), así como sin ningún efecto de precipitación con butanol y octanol [155].

Velocidad de adición del solvente: Controlar la velocidad de adición del solvente también puede definir la morfología de las SiNP, al reducir su valor de 15ml/s a 0.04ml/s se incrementa el grado de condensación de los enlaces siloxano (Si-O-Si), lo que puede producir SiNP densas [155].

Influencia del tiempo de reacción: Dependiendo del tiempo de reacción puede alterarse la morfología y tamaño de más SiNP, a partir de la adición del solvente prótico pueden obtenerse nanopartículas huecas esféricas a los 30 min, NP porosas a los 90min, densas a las 3 horas, por último, se puede incrementar el tamaño de 100nm a 300nm al prolongar la reacción hasta 5 horas [155].

Influencia de la temperatura de reacción: Así como el tiempo de reacción, la temperatura de reacción también define la morfología y tamaño de las SiNP. En baño frío a 5°C se pueden obtener SiNP densas de 500nm, mientras que a temperatura ambiente su tamaño disminuye a 50-100nm en combinación de SiNP huecas y porosas, a 50°C se pueden obtener SiNP huecas de menor tamaño. Al incrementar la temperatura de reacción mejora la velocidad de nucleación en comparación a la de crecimiento lo que produce NP de menor tamaño [155].

Influencia del solvente para lavado: Al agregar algún solvente prótico a la solución de metasilicato de sodio como indicador de la presencia aniones de silicato se observa una suspensión blanca ligeramente translúcida. Con forme avancen las

reacciones de hidrólisis y condensación los grupos hidroxilo de los alcoholes penetran la superficie de las aglomeraciones de metasilicato de sodio promoviendo su condensación y precipitación [155].

Dependiendo del solvente utilizado para el lavado se podrán obtener dos tipos de morfologías, al lavar la suspensión de con agua destilada se pueden obtener SiNP huecas, mientras que con etanol SiNP completas, en ambos casos con diámetros entre 50-100nm. Esto ocurre debido a la solubilidad del metasilicato en agua destilada, lo que conlleva a la extracción de los aniones de silicato no condensados de la NP (figura 18) [155].

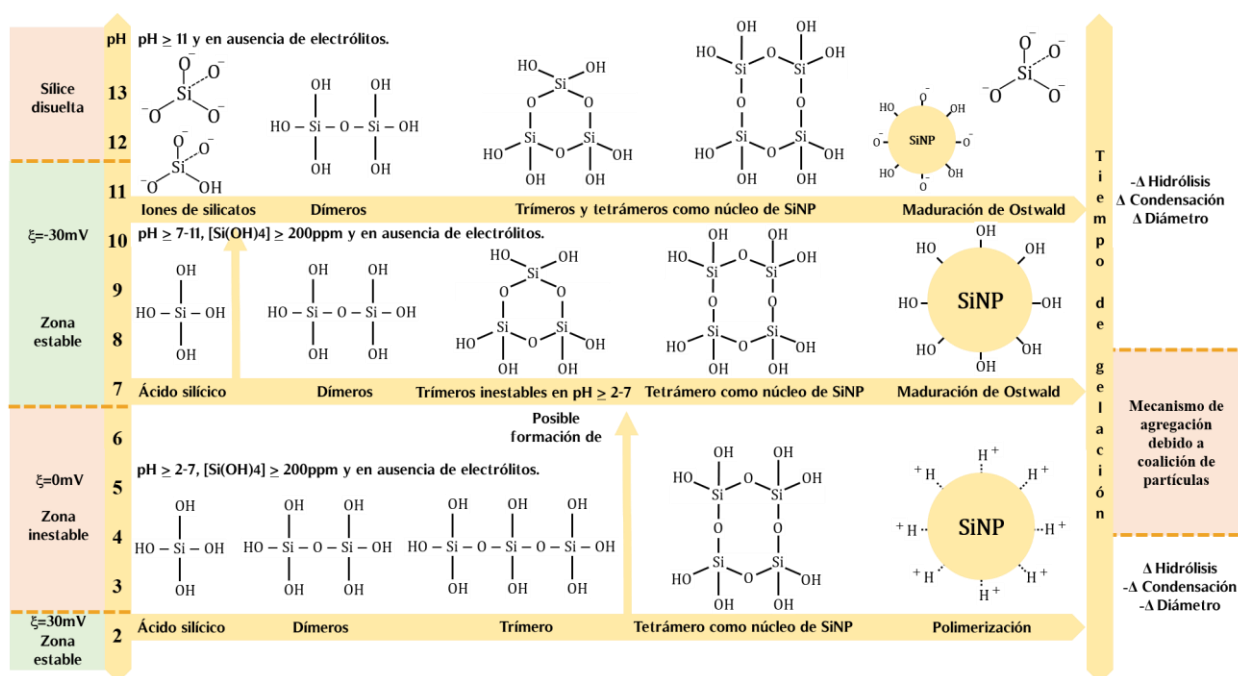


Figura 18. Representación gráfica de las consideraciones importantes durante la síntesis de nanopartículas de sílice.

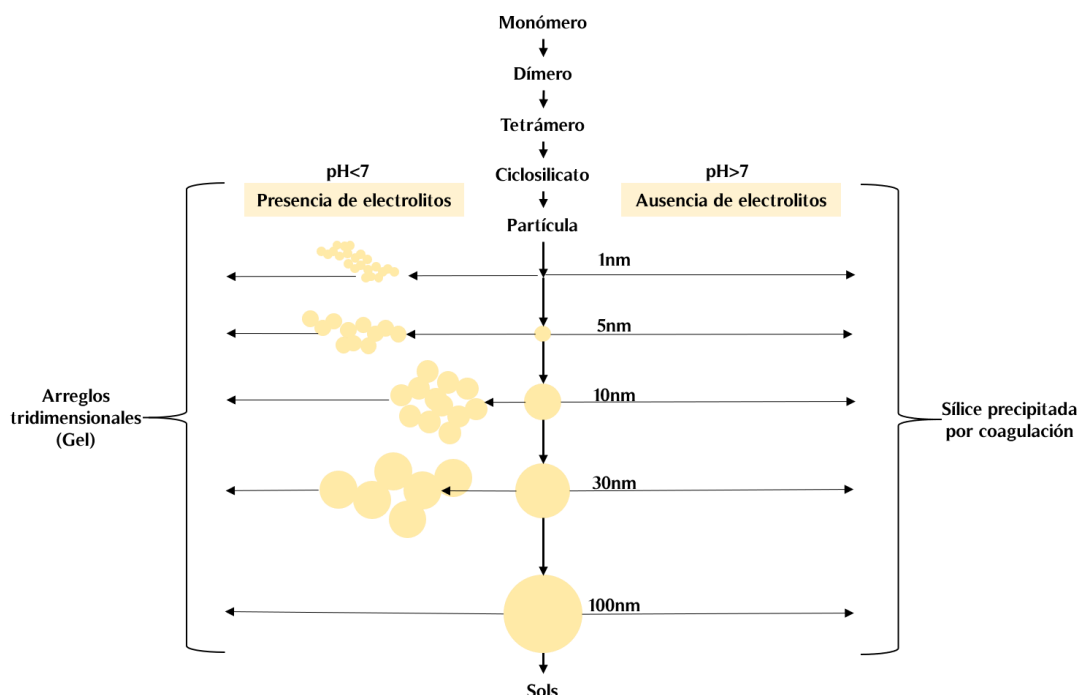


Figura 19. Representación gráfica de la influencia de electrolitos en el medio durante la síntesis de nanopartículas de sílice.

5.1 Reducción por fitoquímicos.

Una de las principales preocupaciones en sectores de investigación e industriales engloban a los métodos de síntesis convencionales, con referencia principal a la liberación de compuestos tóxicos al usuario y al ambiente durante la síntesis, esto debido a la necesidad de utilizar agentes reductores y tensoactivos o estabilizantes. Una alternativa segura con menor impacto ambiental negativo se basa en el aprovechamiento de fitoquímicos de ciertas plantas mediante extractos naturales. Donde, se pueden encontrar extractos de jamaica, Neem, echinacea, moringa, orégano, pulpa de café, cascara de naranja, hoja de la vid, perejil y sábila o Aloe Vera que se basan en la reducción de los cationes metálicos, estos extractos se han implementado en biosíntesis de nanopartículas de cobre, plata, oro, selenio, cesio, y titanio [130,156–158]. Los extractos naturales han ganado interés desde el descubrimiento de su función quelante alrededor del año 1900 y gracias a que poseen gran diversidad de metabolitos que pueden funcionar como agentes reductores y estabilizantes [80,130,159].

Un interés particular se ha presentado en las nanopartículas metálicas mediante extractos de Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) que ha sido ampliamente estudiada por sus propiedades terapéuticas, en particular por los componentes de su gel [80,130,159]. El gel del Aloe vera tiene especial interés debido a sus diversos componentes entre antraquinonas, vitaminas, minerales y aminoácidos que le confieren las propiedades curativas para su uso en ámbitos como cosmética y alimentaria. A su vez, sus antraquinonas como aloína y aloemodina han reportado efectos antivirales impidiendo su adsorción y replicación para infecciones como *herpes simplex* tipo 1 y 2, varicela e influenza [160–162].

Se puede acceder o extraer el gel de Aloe Vera a partir de un corte transversal en una hoja, donde se puede localizar la corteza o exocarpio (a), el tejido esponjoso o pulpa (tejido parenquimático, b) que se encuentra divididas por unas vainas vasculares o conductos de aloína (c) [160].

Para la generación de nanopartículas metálicas diversos autores han reportado el aprovechamiento únicamente del gel de Aloe vera, tanto como su corteza. Para la obtención de un extracto de gel recomiendan retirar la corteza (a) de la hoja de sábila para poder acceder al gel de Aloe vera (b) y retirarlo con ayuda de una espátula. Pesar el gel extraído y mezclar con agua destilada a diferentes relaciones, agitar y calentar la mezcla a no más de 70°C por distintos tiempos, ya que algunos autores recomiendan tiempos de extracción cortos como 10-25 min, mientras otros han reportado tiempos de maceración prolongada. Para finalizar, se recomienda filtrar y almacenar a 4°C para sus próximos usos, para la fitosíntesis suelen utilizarse concentraciones menores al 1% v/v totales y utilizar tensoactivos en bajas concentraciones para estabilizar la suspensión [80,81,130].

Dependiendo de la ruta la síntesis de nanopartículas, diversos autores han recomendado mezclar la solución con el precursor metálico con el extracto de aloe vera a diferentes relaciones, en caso de formarse algún precipitado, retirarlo de la solución y secar a 60-80°C [80,81,130]. Mientras que otros autores han reportado la preparación es mediante el reflujo de 10-30 min agregando gota a gota la solución precursora con agitación constante, lo cual, no es un método tan recomendable

debido a que a temperatura de reflujo puede comenzar la degradación de los fitoquímicos deseados [80].

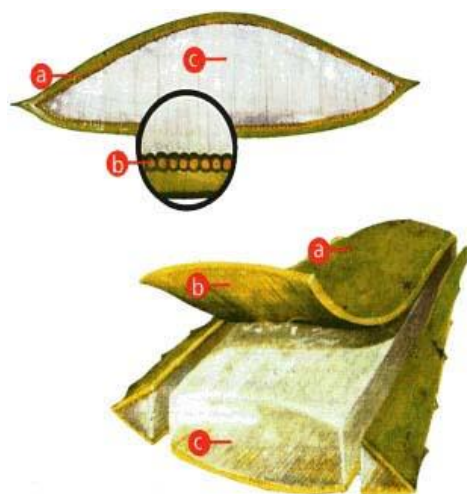


Figura 20. Estructura del aloe vera, donde se puede localizar la corteza o exocarpio (a), el tejido esponjoso o pulpa (tejido parenquimático, b) que se encuentra divididas por unas vainas vasculares o conductos de aloína (c) [160].

Durante la síntesis suele mezclarse la solución de precursores metálicos en concentraciones desde 1mM con el extracto, donde factores como la concentración del extracto, concentración de precursor, pH, temperatura y tiempo de contacto definen el rendimiento de la producción de nanopartículas, su estabilidad y calidad [120,163,164].

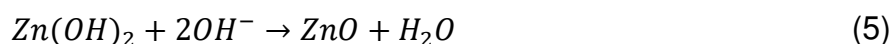
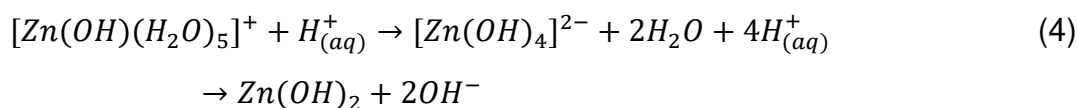
Consideraciones para la síntesis de nanopartículas de zinc por fitoquímicos.

Aunque de los métodos de síntesis química o síntesis “húmeda” más estudiados se encuentran el Sol-Gel, el hidrotérmico y reducción química, que se basan en la hidrólisis de una solución súper saturada con la especie precursora de zinc a través de soluciones acuosas de bases como NaOH, KOH, NH₄OH para su posterior precipitación mediante la adición de una solución ácida manteniendo una relación molar de iones de Zn⁺² y OH⁻ en un rango de 1-10 o llevando la solución al punto isoelectrico de ZnO que suele encontrarse alrededor de pH 8. Incluso otros investigadores han utilizado urea como agente precipitante. Esto podría

aprovecharse para el uso de ZnNP en cosmética con urea como ingrediente activo, debido a que suele utilizarse en formulaciones como humectante [127,165–169].

Partiendo de la solubilidad e hidratación de los precursores de zinc (generalmente en forma de sales), una de sus principales propiedades es su capacidad de mantenerse estable en ausencia de algún ligando formando complejos acuosos incoloros $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ (generalmente hexagonales) ligeramente ácidos de acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, los complejos acuosos de zinc pueden intercambiar sus moléculas de agua cuando de unen a otro ligandos, que pueden ser tanto moléculas de agua como aniones orgánicos [163,170,171].

Dentro del complejo y en medio acuoso la polarización central positiva del zinc tiende a causar la deprotonación del complejo, formando otros complejos hidróxidos de diferente polaridad, estos complejos suelen estar en equilibrio en ausencia de algún ligando de mayor fuerza a las moléculas de agua. Por ejemplo, en presencia de algún grupo carboxilo desprotonado ($-COO^-$) donde se puede dar un ataque nucleofílico del electrón del oxígeno del grupo carboxilo hacia el complejo acuoso de zinc, produciendo un complejo inestable de $[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$, donde posteriormente se estabilizara en ZnO al termino de condensaciones acuosas [170,171].



Dentro de los principales grupos fitoquímicos responsable de la formación de nanopartículas se pueden encontrar a metabolitos secundarios como los terpenoides, flavonoides y alcaloides que fungen como agentes reductores y estabilizantes gracias a sus grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos (aldehídos y cetonas), aminas y ácidos carboxílicos. [120,156,163,164,172].

Existen diversos mecanismos propuestos por varios autores que dirigen la síntesis, sin duda, al utilizarse una alternativa biológica existen más de un mecanismo involucrados ya sea simultanea o alternadamente. Por ejemplo, al mezclarse la solución precursora con el extracto, el oxígeno atmosférico o proveniente de la degradación de los fitoquímicos puede comenzar la reducción de los iones metálicos que mediante atracción electrostática, donde suele aglomerarse para la formación de nanopartículas [120,121,163,173,174].

A su vez, esta reducción puede deberse a los flavonoides y polifenoles ricos en grupos hidroxilos. En particular, los flavonoides tienen especial interés al elegir un extracto natural para reducción de nanopartículas al funcionar como quelantes en iones metálicos como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} y Co^{2+} debido a sus grupos carbonilo o electrones- π y reductores al liberar hidrogeno reactivo mediante tautomerías de su forma enol a su forma ceto por lo que también suele relacionárseles durante los mecanismos de nucleación, crecimiento y estabilización [120,121,163,173,174]. Una vez formados los complejos acuosos de zinc, también los sitios de unión de proteínas derivadas de extractos naturales pueden actuar como agentes reductores y estabilizantes debido a la capacidad de los complejos para intercambiar moléculas de agua por los sitios de unión como grupos carboxilo y al grupo 1-amida [163].

Los flavonoides son compuestos aromáticos naturales poli-hidroxilados con la habilidad de “limpiar” los radicales libres, incluyendo radicales hidroxilo, peróxidos y superóxidos formando complejos con iones catalíticos de metales que pueden llegar a neutralizarlos o inactivarlos [162].

La etapa de estabilización también puede deberse a distintos mecanismos que incluyen tanto proteínas y polisacáridos como como polifenoles, flavonoides y terpenoides que detienen el mecanismo de aglomeración mediante un “capeado” sobre las nanopartículas [120,163]. Además, el contenido de flavonoides en los extractos está relacionado con la reducción de la toxicidad de las nanopartículas debido a su capacidad antioxidante que ayuda a reducir las especies reactivas de oxígeno formadas por las nanopartículas metálicas, que también poseen

propiedades hepatoprotectoras, antibacteriales, antiinflamatorias y antivirales [120,121,163,173,174].

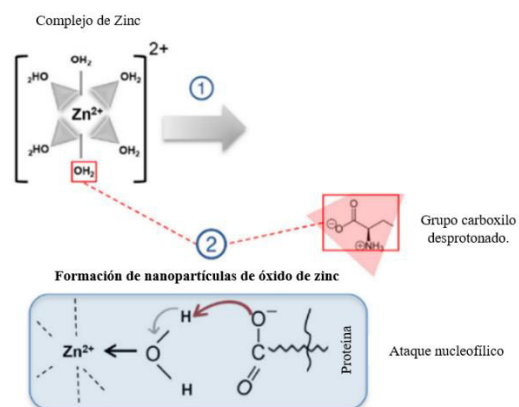


Figura 21. Primer mecanismo propuesto de síntesis [171].

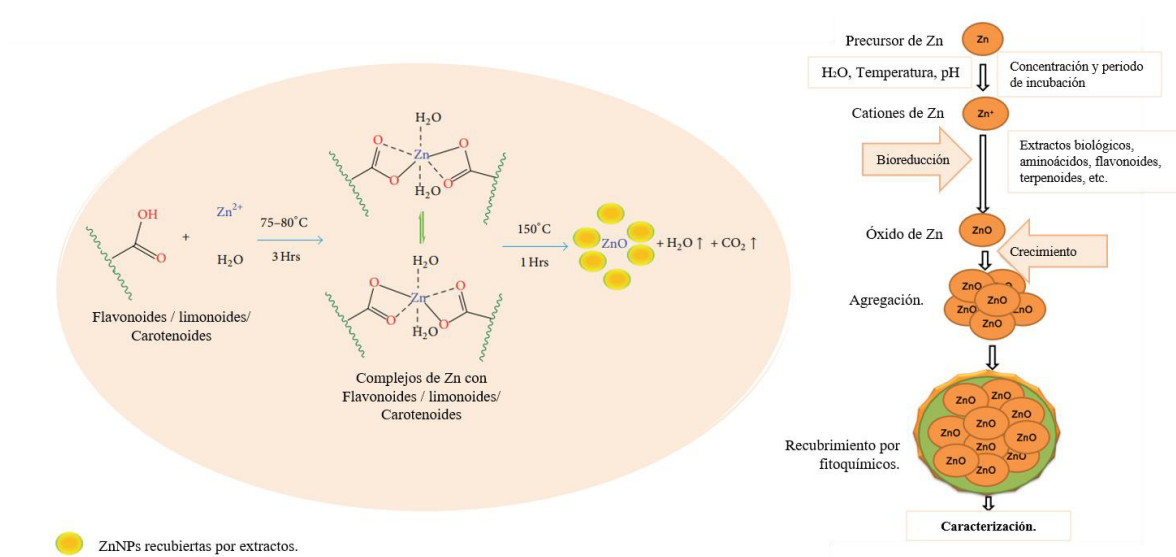


Figura 22. Mecanismos de acción propuestos para síntesis de ZnNPs mediante fitoquímicos.

6.1 Métodos de caracterización.

La caracterización de nanopartículas se realiza para describir cada una de las propiedades de interés, ya sea para su aplicación o para la evaluación de su método o parámetros de síntesis. Dentro de esta etapa, se pueden encontrar diferentes técnicas para caracterizar la forma, tamaño y distribución de partícula, su topografía y rugosidad, su área superficial, la química o los grupos funcionales

superficiales, así como su estabilidad, dispersión, aglomeración, reactividad e hidrofobicidad. Donde destacan técnicas de caracterización como barrido de luz dinámico (DLS), microscopio electrónico de barrido (SEM), que se suele acompañar con un estudio de espectroscopia de energía de rayos X dispersa (EDS), microscopia de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (DRX), BET, espectroscopia ultravioleta visible UV-Vis, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), entre otras [175].

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

DLS por sus siglas en inglés “Dynamic Light Scattering”, es una de las principales técnicas para caracterizar el tamaño y distribución de tamaño de nanopartículas en una suspensión coloidal, es importante mencionar que mediante DLS se obtiene la medición del radio hidrodinámico de las partículas, que hace referencia al diámetro de las partículas con las moléculas del solvente que se encuentran en la superficie de la partícula, donde se mantienen en un movimiento continuo (Browniano). Se utiliza para caracterizar partículas en un rango habitual entre 1 nm a 0.2 μm y con morfología desde esféricas, no esféricas, amorfas y en forma de rodillo y/o aguja.

Las mediciones DLS se realizan mediante el barrido o escaneo dinámico en función del tiempo de un haz incidente con $\lambda = 658 \text{ nm}$ de un extremo con cierto ángulo de incidencia, mientras que en otro extremo del equipo se evalúa la velocidad e interferencia del haz incidente mediante el movimiento Browniano de las nanopartículas, para obtener el tamaño de partícula se requiere aplicar la ecuación de Stokes-Einstein, donde la distribución de tamaño se obtiene a partir del índice de polidispersión, que suele evaluarse entre 0 a 1, donde los valores cercanos a uno muestran una distribución heterogénea y los cercanos a 0 una distribución homogénea [175,176].

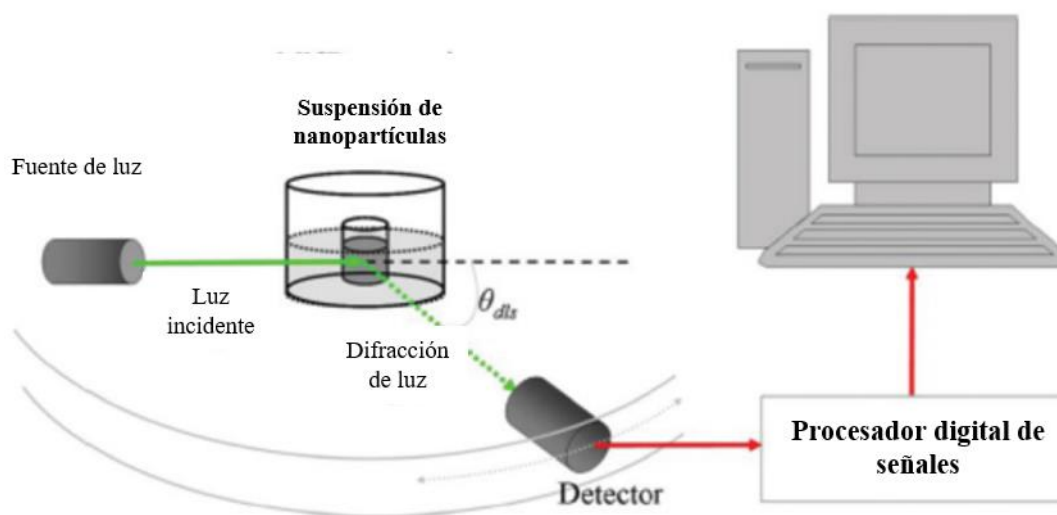


Figura 23. Configuración óptica convencional para un equipo DLS.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía por energía de rayos X dispersa (EDS).

Las imágenes obtenidas a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy), ayudan a visualizar y caracterizar la superficie del material, que, dependiendo de su tamaño, puede apreciarse gran parte de su morfología, por ejemplo, si son esféricas. Para poder generar estas imágenes, el SEM utiliza un haz de electrones que inciden e interactúan con la muestra, donde a partir de esta interacción se derivan otras señales, que dependiendo del tipo de detector que se encuentre en uso, será el resultado, por ejemplo, dentro de las principales señales y detectores que suelen implementarse, se encuentran las imágenes con electrones secundarios, electrones retrodispersados y el análisis elemental mediante espectroscopía de rayos x por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés, Energy Dispersive Spectroscopy) [175,176].

A través de imágenes SEM, también puede inferirse el tamaño promedio de las partículas y la distribución de tamaños a partir de mediciones sobre la imagen SEM con procesadores de imágenes que pueden ser parte del software incluido con el equipo o no, por ejemplo, un software ampliamente usado por estudiantes e

investigadores de licencia libre es el ImageJ®. Es importante mencionar que los resultados en tamaño de partícula en SEM y DLS suelen presentar variaciones, debido a que en DLS se evalúa el radio hidrodinámico de una suspensión coloidal, donde la muestra no suele modificarse o tratarse para su lectura (fuera de alguna dilución, técnica de dispersión, ajuste de pH y/o temperatura), mientras que en SEM el tratamiento de la muestra puede ser obligatorio, ya sea que se le aplique algún recubrimiento conductivo a la muestra o no, la lectura o toma de imágenes SEM, suele realizarse en muestras secas en condiciones desde bajo, medio y alto vacío, donde las muestras pueden sufrir modificaciones durante su secado, su tratamiento, en las condiciones de vacío, e incluso por la incidencia del haz de electrones, ya que suele implementarse voltajes desde 1.2 eV hasta los 20-30 KeV dependiendo la muestra y sus necesidades [175,176].



Figura 24. Esquema operativo de un microscopio electrónico de barrido con detector EDS.

Potencial zeta (Potencial ξ).

El potencial zeta es el potencial eléctrico generado por la deposición de contraiones en la superficie de las partículas en suspensión, mediante el cual se determina la carga superficial de las partículas en una suspensión coloidal, carga, generada a partir de la atracción de contraiones por la superficie de la partícula, formando una doble capa eléctrica, también conocida como capa Stern, mismos, que viajan con la partícula durante su movimiento browniano. El potencial zeta se relaciona con la tendencia de las partículas por repelerse, formando una suspensión

coloidal estable o aglomerarse por fuerzas de atracción, donde pueden crecer hasta que logren un punto de equilibrio o precipiten, por lo que es un factor clave para indicar la estabilidad de una dispersión coloidal [175,176].

El potencial zeta, suele medirse entre ± 200 mV, donde pueden encontrarse diferentes regiones referentes a la estabilidad coloidal, en la región de 0 a ± 5 mV las partículas suelen flocular o coagular, mientras que en la región de ± 10 a ± 30 mV las partículas adquieren una leve estabilidad, eventualmente muestran aglomeraciones, en valores entre ± 30 a ± 40 mV las partículas presentan estabilidad moderada, entre ± 40 a ± 60 mV y mayores a ± 60 mV las partículas presentan buena y excelente estabilidad, normalmente suelen buscarse valores sobre los ± 30 mV para evaluar una suspensión coloidal como estable [175,176].

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una medición basada en las interacciones o repuestas de los enlaces de una molécula al irradiarla con energía infrarroja de la región de $4,000$ a 400 cm^{-1} . Los equipos de infrarrojo trabajan en la región que corresponde a energías que van desde 4.605 hasta 46.055 kJ/mol. Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas, pero si pueden conseguir vibraciones de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas conocidas como estados de vibración, estas vibraciones se encuentran ampliamente documentadas en tablas y libros, por lo que suelen referenciarse o utilizarse en bases de datos para identificar moléculas o grupos funcionales. [176,177].

Aunque la técnica se enfoque más a caracterización de moléculas orgánicas, también se utiliza al momento de caracterizar nanopartículas inorgánicas, en particular en la región de “huella dactilar” compuesta en el rango de $1,500$ a 400 cm^{-1} , donde, dependiendo de la naturaleza de la nanopartícula se pueden identificar ciertos enlaces, por ejemplo, en el caso de las SiNPs, suele utilizarse para identificar

los grupos silano, enlaces siloxanos, estructuras silesquioxanos, enlaces Si-C y grupos funcionales o funcionalización. También suele implementarse para identificar los grupos funcionales de la superficie de la partícula, así como su subsecuente funcionalización, por ejemplo, la modificación de una nanopartícula de sílice hidrofílica a hidrofóbica. Además, suele utilizarse al momento de desarrollar una metodología de síntesis para ciertas partículas, por ejemplo, para identificar trazas a algún solvente o algún compuesto utilizado durante la síntesis, como un tensoactivo.

Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis).

El uso de espectroscopia Ultravioleta – Visible durante la caracterización de nanopartículas se debe a las propiedades ópticas de ciertas nanopartículas, en especial las nanopartículas metálicas, donde se pueden identificar la presencia de nanopartículas debido a la resonancia superficial localizada de plasmones, este efecto es característico de nanopartículas metálicas, se genera mediante la vibración o excitación de los electrones de conducción de la partícula, los cuales tienden a generar un movimiento en torno a la nanopartícula en función de la energía electromagnética con la que son irradiados, es decir, al absorber la energía de la onda incidente, se genera la vibración de electrones superficiales, que puede traducirse en colorimetría como la presencia de colores del espectro visible de la región que no es absorbida por la partícula, al igual, este efecto se relaciona con la gráfica obtenida a partir de los valores de absorbancia contra longitud de onda mediante la presencia de “picos” de absorbancia en la región visible (principalmente) [176].

Aunque esta técnica no pretende sustituir la aplicación de técnicas de microscopia para visualización de morfologías, la espectroscopia UV-Vis también se utiliza para obtener una medición indirecta de las morfologías obtenidas, esto mediante al efecto de resonancia de plasmones y a la identificación de “picos” en la gráfica de A vs λ , donde la sección de menor tamaño podría deducirse por la A_{max} de menores valores de λ , mientras que la cara de mayor tamaño se podría identificar por la A_{max} en ondas con mayor longitud. Otra aplicación de la espectroscopia UV-

Vis en nanopartículas es mediante la caracterización de absorbancia de nanopartículas de zinc y titanio con la finalidad de utilizarlos en protectores solares.

Antibiograma.

El antibiograma se utiliza para medir la sensibilidad de ciertos patógenos ante compuestos con poder antimicrobial, para esto, se suele partir de diferentes técnicas de estudio, uno de los más comunes es el método de Kirby Bauer mediante sensidiscos o pozos cargados con el activo a analizar. Para esto, se inocula la superficie de un agar Mueller-Hinton en cajas Petri con suspensiones cargadas con patógenos de interés, a su vez, discos de papel filtro con 6 mm de diámetro o pozos dentro del agar, son cargados con el activo a analizar y se incuban las muestras por 24 y 48 horas (dependiendo el tiempo de estudio deseado) a 37°C. Para el análisis y emisión de resultados se mide el diámetro circundante al pozo o al papel filtro que no presentó crecimiento del patógeno, a esta zona se le conoce como zona de inhibición, a partir de esta zona, se interpreta el efecto antimicrobial de ciertos activos, cuando no se presenta una zona de inhibición, se dice que el activo no presentó efecto antimicrobial. Este estudio suele acompañarse con estudios de concentraciones mínimas inhibitorias (CMI) cuando se busca reducir la dosis del activo [178,179].

7.1 Mecanismos de acción antibacterial.

Usualmente se habla sobre las diversas propiedades de las nanopartículas en comparación con su contra parte a gran escala, como propiedades de autolimpieza, desinfección, reflexión de radiación UV, generación de especies reactivas de oxígeno, modificación de superficies, entre otros. Por lo que en este apartado se abordan los mecanismos de acción que hacen posible la presencia de estos comportamientos por las nanopartículas, previo a esto, es importante hacer hincapié en la importancia de la caracterización y el estudio previo tanto de la aplicación buscada como de las nanopartículas y sus posibles modificaciones, debido a que varias aplicaciones pueden lograrse a partir de funcionalización de

nanopartículas y/o a través de la formación de nanocompuestos con otras nanopartículas u otros materiales [79,180–182].

Una de las aplicaciones más comunes de las nanopartículas gira en torno a la desinfección y protección antibacterial de superficies, donde se busca reducir la carga de patógenos depositados en la superficie, así como las posibles biopelículas formadas con la finalidad de prevenir enfermedades y contagios. En estas aplicaciones se habla principalmente de nanopartículas metálicas, como AgNPs, AuNPs, ZnNPs, TiNPs y CuNPs con tamaño de partícula entre los 5-50 nm, que al entrar en contacto con la membrana celular, interfiriendo con rutas metabólicas, inhibiendo la actividad enzimática, desactivando ciertas proteínas, induciendo modificaciones en su expresión genética, así como induciendo estrés oxidativo, desbalance electrolítico y cambios en las funciones y forma de la membrana [183].

Dentro de los principales mecanismos de acción antimicrobiana de las NPs se encuentran el estrés oxidativo, liberación de iones metálicos y mecanismos no oxidativos, los cuales, necesitan del contacto de la NP con la membrana celular ya sea mediante atracción electrostática, fuerzas de van der Waals, interacciones de receptor-ligando y/o interacciones hidrofóbicas [184].

Aunque los iones metálicos disueltos de las NPs no suelen reflejar uno de los mecanismos de acción antimicrobiano, también se encuentran presentes durante el control de microorganismos, se basa en su absorción por la membrana celular, interactuando de forma directa con grupos funcionales de proteínas y ácidos nucleicos como tiol -SH, amino -NH y carboxilo -COOH, afectando su actividad enzimática y modificando su morfología de su membrana hasta su desintegración [184].

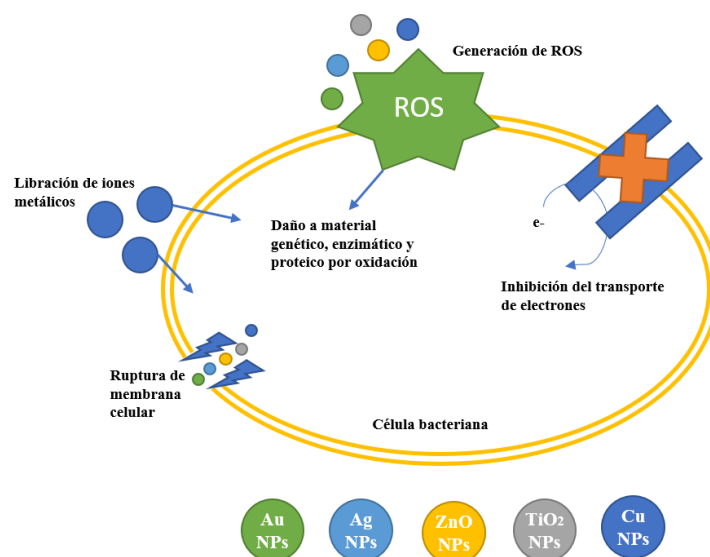


Figura 25. Representación esquemática de los mecanismos de acción antimicrobial de nanopartículas metálicas.

Estrés oxidativo y actividad fotocatalítica.

El principal mecanismo de inducir estrés oxidativo por NPs se basa en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en ingles “Reactive Oxygen Species”), dentro de las cuales se pueden encontrar el radical superóxido (O_2^-), el radical hidroxilo ($\cdot OH$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno atómico (O), aunque, generalmente suele mantenerse un equilibrio entre generación de ROS y actividad antioxidante, cuando la generación de ROS es excedente, se altera el estados REDOX intracelular de los microorganismos, induciendo estrés oxidativo, mediante el cual se afecta y daña la permeabilidad de la membrana bacteriana [183].

La producción de ROS a partir de NPs metálicas se basa en su actividad fotocatalítica, que se caracteriza por la generación de especies reactivas de oxígeno por reacciones de oxidación y reducción generadas a partir de la excitación por la incidencia de ondas electromagnéticas. Dentro de estos materiales suelen encontrarse óxidos metálicos, metales nobles, semiconductores y grafeno. Los materiales que exhiben estas propiedades son de especial interés en aplicaciones de desinfección, degradación de contaminantes como compuestos fenólicos y colorantes, tratamiento de aguas, recubrimientos con propiedades de autolimpieza

e incluso como modificadores superficiales en cuanto a las interacciones que ocurren en la interfase del recubrimiento con el medio exterior [79,180–182].

Por ejemplo, se ha demostrado la generación de superóxido a partir de NPs de óxidos de calcio y magnesio, mientras que a partir de óxido de zinc se puede generar peróxido de hidrogeno y radical hidroxilo, así como las CuNPs pueden producir las 4 especies ROS, donde generalmente la formación de superóxido y peróxido de hidrógeno suelen generar ligero estrés oxidativo que suele ser controlado por antioxidantes, mientras que la producción de radical hidroxilo y oxígeno atómico suelen conducir la muerte celular. Dentro de otros ejemplos, se pueden encontrar la actividad de NPs de Al_2O_3 , Ag y ZnO, con la capacidad de atravesar la membrana celular e interactuar con la membrana para la eventual pérdida de su integridad mediando tu acumulación en el espacio intersticial y la producción de ROS [184].

Materiales fotocatalíticos.

Las reacciones de fotocatálisis pueden describirse a partir de diferentes etapas, comenzando por la excitación del material que depende directamente del arreglo cristalino del material y de la energía ($h\nu$) de la onda electromagnética incidente. Del lado del material, todo depende de la diferencia energética entre su banda de valencia (VB) y su banda conductora (CB), a esta diferencia energética se la conoce como banda prohibida, brecha de bandas o brecha energética (E_g) y funciona como la energía necesaria para excitar y transportar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dejando una vacancia en la banda de valencia, esta energía suele ser donada por la incidencia de fotones de una onda electromagnética [180,182,185].

Cada material presenta un comportamiento distinto cuando se habla de su modelo de bandas que es definido por la proximidad de sus átomos en un arreglo cristalino, por ejemplo, en el caso del titanio que cuenta con dos principales arreglos cristalográficos, cada uno presenta un diferente valor energético, $E_g= 3$ en el caso de rutilo y $E_g= 3.2$ en el caso de la anatasa. Lo que hace que la fase de mayor E_g requiera una mejor energía para que pueda ocurrir una transferencia de electrones

y por ende una producción de ROS. Es importante considerar los valores de E_g en cada material al momento de comenzar alguna formulación, debido a que cada aplicación suele necesitar requerimientos especiales, por ejemplo, en el caso de las aplicaciones de autolimpieza, normalmente se busca un bajo E_g que pueda activar la generación de ROS con menor energía, mientras que para aplicaciones cosméticas, suele buscarse un valor elevado para prevenir la generación de ROS sobre la piel [180,182,185].

Al incidir un haz de luz con $h\nu \geq E_g$ con el material fotocatalítico, comienza una transferencia de electrones desde la VB hacia la CB generando pares de electrón-hueco, donde los huecos se encuentran en la VB (con carga positiva por la diferencia de cargas), mientras que los electrones se concentran en la CB. Aunque se mencione por separado la ubicación de estas especies, realmente se encuentran en la superficie del material, donde pueden catalizar reacciones de óxido-reducción (REDOX) con su medio circundante, que de acuerdo con su definición, para que una reacción REDOX tenga lugar, deben existir una transferencia de electrones desde una especie reductora (que pierde electrones) y una oxidante (que gana electrones) [180,182,186–188].

Por ejemplo, la producción de radicales libres a partir de moléculas de agua, iones hidroxilos y oxígeno disuelto pueden producir radicales hidroxilos y superóxidos a través de reacciones de oxidación en los huecos de la VB y reducción por los electrones libres en la CB, respectivamente. De esta forma, la VB pierde electrones al interactuar con un haz incidente de $h\nu \geq E_g$, mientras que gana electrones al oxidar especies reductoras y la CB gana electrones de la VB, mientras que los dona al reducir especies oxidantes [180,182,186–188].

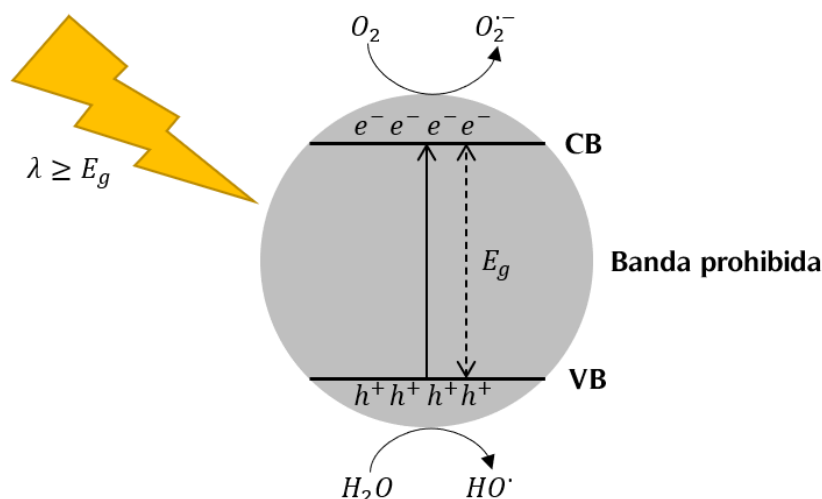


Figura 26. Diagrama de actividad fotocatalítica en nanopartículas.

Al explorar materiales fotocatalíticos, suele buscarse que puedan absorber ondas electromagnéticas en el espectro de 350-700 nm o que presenten un E_g entre 1.5 a 3.5 eV, debido al E_g los materiales que suelen ajustarse mejor a la definición son los semiconductores, debido a que presentan una banda prohibida tanto necesaria para presentar reacciones REDOX, como para presentar un tiempo de recombinación necesario de los pares formados de hueco-electrón para que puedan ocurrir las reacciones REDOX en su superficie; los materiales conductores como los metales suelen presentar un traslape de sus CB y VB ($E_g \approx 0$ eV), lo que permite un flujo continuo de electrones, por lo que únicamente pueden presentarse reacciones de oxidación, caso contrario se presenta en los materiales aislantes, donde al presentarse una gran diferencia energética entre CV y VB ($E_g \geq 4$ eV), requieren mayor energía poder transferir un electrón de su CB y VB, además, al tener menos posibilidades de contener electrones libres, presenta menos posibilidades de comportarse como un material fotocatalítico al inhibir las reacciones de oxidación [180,182,186–188].

Dentro del grupo de los metales, únicamente la plata suele presentar actividad fotocatalítica dentro del espectro visible. los óxidos metálicos suelen utilizarse ampliamente por sus propiedades semiconductoras en fotocatálisis, donde pueden encontrarse óxidos de zinc, cromo, vanadio, titanio y cerio, principalmente.

Además, pese a tener actividad fotocatalítica, no todos los materiales que las presentan se realizan reacciones REDOX [180,182,186–188].

Los valores de banda prohibida en eV pueden compararse con potenciales con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), cuando los valores de la CB se encuentran bajo 0, se les conoce como materiales reductores debido a que pueden generar H_2 por reducción de moléculas de agua, mientras que cuando su valor de VB se encuentra por encima de los 1.25, se les conoce como materiales oxidativos por su propiedad de generar O_2 a través de reacciones de oxidación. A los materiales que su banda prohibida logra abarcar ambos extremos se les conoce como Redox y pueden presentar ambos comportamientos, dentro de estos materiales los ejemplos más comunes son TiO_2 y ZnO . Es importante mencionar que no todos los materiales que presentan un E_g entre 1.5 a 3.5 eV son necesariamente fotocatalíticos, algunos se encuentran termodinámicamente favorecidos por presentar reacciones de reducción, pero no de oxidación y viceversa, en la figura 27 puede apreciarse el comportamiento de algunos semiconductores [180,182,186–188].

Aunque no todos los materiales presenten las cualidades necesarias para comportarse como fotocatalizadores, en ocasiones suele trabajarse con nanocompuestos y/o nanomateriales dopados con la finalidad de modificar su E_g . Por ejemplo, en el caso del titanio, el material con las mejores características para ser aplicado como fotocatalítico por su baja toxicidad y estabilidad ante la foto-corrosión suele trabajar en el espectro UV, donde la fase rutilo absorbe hasta los 405 nm y la anatasa hasta los 385 nm, por lo que necesita más energía de activación y baja eficiencia con respecto a la absorción de energía solar. Debido a esto, las TiO_2 NPs suele doparse para reducir su E_g de 3.0 eV para ampliar su espectro de absorción sobre los 400 nm y mejorar la movilidad de las cargas en la VB y la CB [180,182,186–188].

Figura 1. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [1, 2].

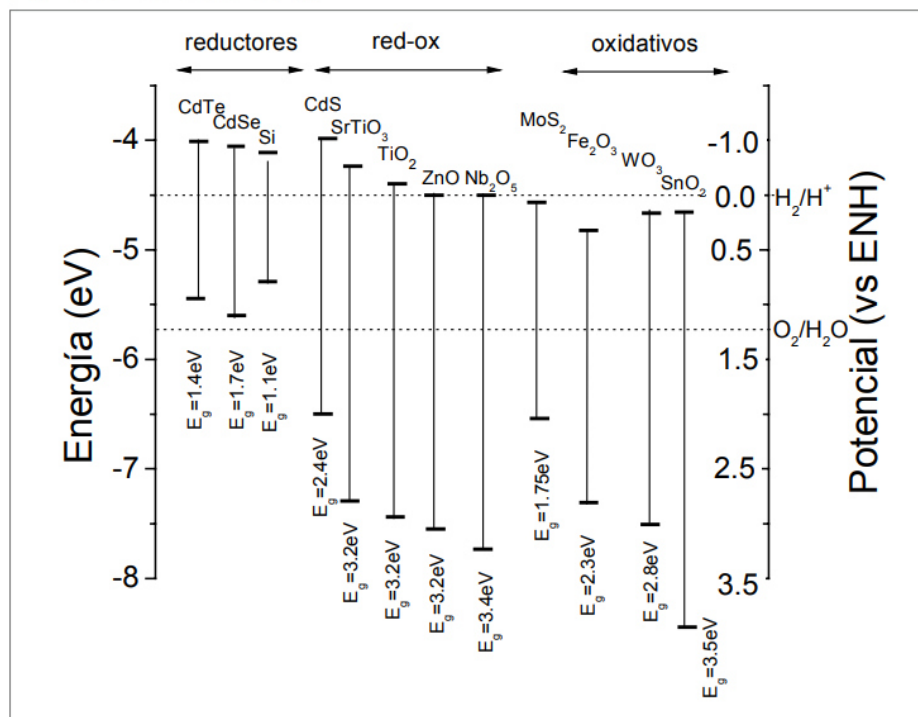


Figura 27. Comportamiento relativo a las VB y CB de algunos semiconductores.

Dentro de los elementos más comunes utilizados para dopar las TiO₂ NPs pueden encontrarse plata (Ag), oro (Au), hierro (Fe), cobre (Cu), paladio (Pd), estaño (Sn), antimonio (Sb), óxido de manganeso (Mn₂O₃), Cobalto (Co), óxido de tungsteno (WO₃), cadmio (Cd), zinc (Zn), Cesio (Cs), nitrógeno (N) y azufre (S). Entre los cuales suelen destacar el dopado con plata, hierro y nitrógeno. En el caso del hierro, los iones Fe³⁺ pueden incorporarse y sustituir al titanio en su plano cristalográfico debido a su radio iónico similar 0.79 Å y 0.75 Å respectivamente, lo que además de reducir la E_g de 3.0 eV a 2.6 eV, también inhibe la recombinación de los pares electrón-hueco generados, previene la aglomeración de las partículas y favorece la formación del arreglo cristalino [180,182,186–189].

En cambio, cuando se habla de dopado con nitrógeno, se busca la sustitución tres oxígenos por dos nitrógenos en busca de mantener la electroneutralidad en el plano cristalográfico radios iónicos 1.4 Å y 1.71 Å respectivamente, formando vacancias de oxígeno y reduciendo la E_g de 3.2 eV a 2.5 eV y ampliando el espectro de trabajo en un rango de 400 a 600 nm, para dopar las TiO₂ NPs con nitrógeno

suele sustituirse el ambiente de oxígeno por un ambiente de nitrógeno durante la síntesis o mediante rutas químicas partiendo de precursores de nitrógeno como Polivinilpirrolidona (PVP), trietanolamina (TEA), urea y tiourea [180,182,186–189].

A diferencia de las reacciones de sustitución durante la síntesis, suelen depositarse nanopartículas de metales nobles (Au, Ag y Cu) sobre la superficie de las TiO_2 NPs para mejorar su conductividad debido a su efecto plasmón, que les permite el almacenamiento de electrones sobre su superficie para posteriormente donarlos a las TiO_2 NPs. Esto mejora el espectro de trabajo de las TiO_2 NPs dopadas e incluso les permite seguir mostrando reacciones REDOX en ausencia de luz. De los metales nobles mencionado, la funcionalización con Ag ha mostrado mejores resultados, debido a los elevados costos del Au y a la rápida recombinación de pares electrón-huevo en exceso de Cu [79,180,182,186–189].

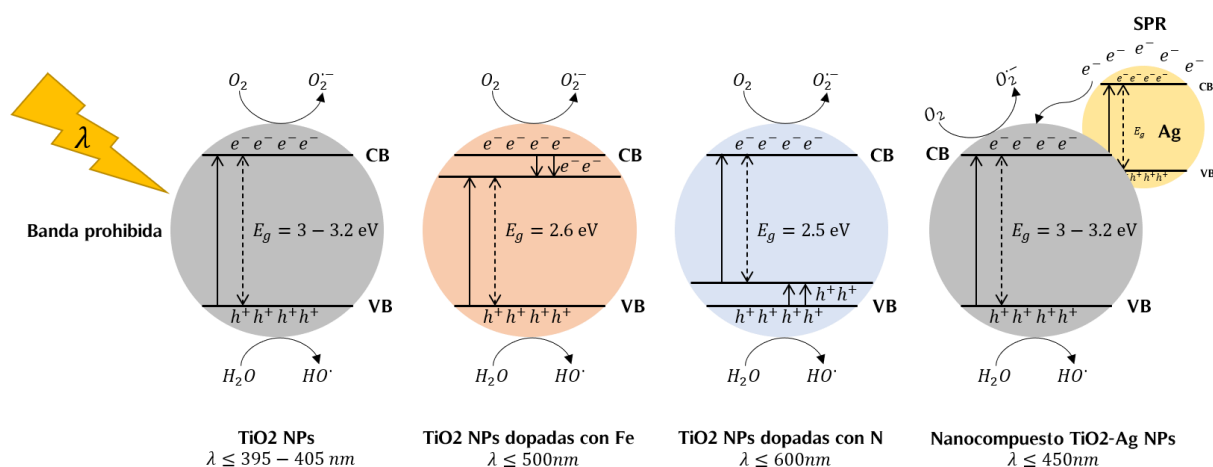


Figura 28. Diagrama de actividad fotocatalítica en nanopartículas con diferentes valores de banda prohibida.

Capítulo 3: Materiales y métodos.

8.1 Materiales.

Síntesis de nanopartículas de sílice.

Para la síntesis de nanopartículas de sílice se utilizó metasilicato de sodio pentahidratado $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sin tratamiento adicional (Metso pentabead 20®, grado comercial) como precursor, agua destilada y etanol al 98% (Chemie NRW, grado comercial) como medios de reacción. Para reducir el sodio remanente en la suspensión se utilizó una resina de intercambio catiónico de grado comercial (Bulk Reef Supply®, grado comercial) en una columna de cromatografía, como tensoactivo se utilizó un silano etoxilado de grado comercial (Momentive®, Silwet L-77 ®).

Síntesis de nanopartículas de titanio.

Para la síntesis de nanopartículas de titanio se utilizó isopropóxido de titanio (99.99% Alfa Aesar, grado reactivo) como precursor de titanio, agua destilada y alcohol isopropílico al 98% (Chemie NRW, grado comercial) como medios de reacción, tween 80, xilen sulfonato de sodio, trietanolamina y cloruro de benzalconio como tensoactivos para suspender las partículas obtenidas en medio acuoso.

Síntesis de nanopartículas de zinc.

Para las nanopartículas de zinc, se buscó estudiar diferentes técnicas de obtención, como la ruta de síntesis por fitoquímicos y electroquímica utilizando una fuente de poder (KIKUSUI®, PWR801ML) conectada a dos electrodos de zinc electrolítico. Para la síntesis fitoquímica se buscó el aprovechamiento de los fitoquímicos del aloe vera, a partir de diferentes precursores de zinc en concentración de 10mM como cloruro de zinc, acetato de zinc, nitrato de zinc y carbonato de zinc (Jalmek, grado reactivo) con la finalidad de estudiar las diferentes morfologías que se pueden obtener.

Para la síntesis electroquímica se utilizaron soluciones de 0.5-1% de aloe vera como medio de reacción, variando la concentración de electrolitos desde 1.17-2mM de NaCl (Jalmek®, grado comercial) con dos electrodos de zinc (2 cm de largo

por 0.5 cm de ancho) ~~de uso escolar~~ variando la polaridad de los electrodos cada tiempo t a diferentes voltajes.

Extracto de aloe vera.

Para la extracción de aloe vera se utilizaron hoja de sábila cortadas casi hasta el tallo, se lavaron con agua corriente, etanol al 98% (Chemie NRW, grado comercial) y agua destilada, posterior de colocaron en maceración en agua destilada (solo la parte expuesta por el corte) hasta su uso (en caso de utilizarse el mismo día), o se colocaron en bolsas herméticas en refrigeración (4°C) hasta su uso.

Además, como estabilizante (por la fermentación del aloe) se utilizaron soluciones al 1-10% de benzoato de sodio, ácido cítrico y ácido ascórbico (Jalmek®, grado comercial) y tween 80 como tensoactivo (Chemie NRW, grado comercial).

Caracterización fitoquímica de extracto aloe vera.

Para preparar los reactivos o soluciones de los ensayos cualitativos de fitoquímicos se utilizó ácido pícrico (Fermont, grado reactivo) para el reactivo de Hager al 1% v/v en agua destilada, citrato de sodio, carbonato de sodio y sulfato de cobre pentahidratado (Jalmek, grado reactivo) para reactivo de Benedict, también se utilizó cloroformo (99.8%, Jalmek, grado reactivo), ácido sulfúrico al 99% (Jalmek, grado reactivo), hidróxido de amonio al 28% y al 10% v/v (Jalmek, grado reactivo), así como cloruro férrico (FeCl_3) (Jalmek, grado reactivo), al 1% v/v en agua destilada.

Síntesis de nanopartículas de cobre.

A diferencia de las nanopartículas de zinc, en el caso de las nanopartículas de cobre, se buscó evaluar la fuente de cobre en la síntesis de las nanopartículas para su posterior aplicación como agente antimicrobiano en el recubrimiento. Para esto, se evaluó el uso de electrodos de cobre 99.5% de pureza conectados a una fuente de alimentación (KIKUSUI®, PWR801ML) como fuente de cobre, así como el aprovechamiento de una solución madre de CuSO_4 0.1 M como fuente de cationes de cobre (Jalmek, grado reactivo), en ambos casos, se evaluó la síntesis en presencia de diferentes concentraciones de extracto de aloe vera.

Funcionalización de nanopartículas.

Se buscó modificar la superficie de las nanopartículas a partir de sus posibles aplicaciones, como inducir hidrofobicidad aprovechando sus grupos funcionales (-OH) y metodología de síntesis para hidrolizar y condensar a los reactivos modificadores de superficie de interés, en el caso de hidrofobicidad se utilizó ácido oleico (Jalmek®, grado comercial) como agente hidrofóbico, junto con los modificadores de silicio o agentes de acoplamiento, como un silano con 3 grupos funcionales hidroxilo y 1 extremo con una cadena de hidrocarburos con 18C de longitud (Siliclad®, Gelest®, grado reactivo), así como un silano de estructura similar pero con grupos funcionales fluorados (Glassclad®, Gelest®, grado comercial) así como 3-(trimetoxisililo) propil dimetiloctadecil amonio (HM4072®, Gelest®, grado comercial), como medio se utilizó etanol al 98% (Chemie NRW, grado comercial).

9.1 Métodos.

Con la finalidad de desarrollar recubrimientos con efecto hidrofóbicos se partió de la síntesis y caracterización de nanopartículas con la capacidad de inducir rugosidad jerárquica en la superficie, así como por su posible funcionalización superficial, tales nanopartículas fueron sintetizadas a partir de silicio, titanio y zinc principalmente, las cuales fueron funcionalizadas y analizadas dentro de un recubrimiento de forma individual y en ciertos casos, formando nanocompuestos. Una vez logrado el efecto hidrofóbico deseado, se probaron nanocompuestos buscando mejorar sus propiedades hidrofóbicas, y buscando inducir nuevas propiedades, por ejemplo, actividad antimicrobiana, por lo que se analizaron por separado sus capacidades antimicrobianas en ensayos de inhibición (antibiogramas), tanto de forma individual como en nanocompuestos, en esta etapa, se comenzó a trabajar con nanopartículas de cobre y de plata por sus propiedades antimicrobianas, al igual que las caracterizadas previamente (zinc y titanio).

Tabla 1. Estructura metodológica utilizada para la obtención del recubrimiento.

n	Etapas	Descripción
1	Obtención de nanoestructuras	La etapa se basó en generar y optimizar las metodologías de síntesis de nanopartículas de silicio, zinc y titanio de acuerdo con la revisión bibliográfica y su caracterización.
2	Funcionalización de nanoestructuras con efecto hidrofóbico	Durante esta etapa se trabajó con las nanoestructuras generadas en la etapa 1, buscando desarrollar un recubrimiento seguro, homogéneo y con efecto hidrofóbico, se probó con diferentes reductores de tensión superficial, como cera de abeja, ácido esteárico, alcohol cetílico y ácido esteárico, así como con tensoactivos de silicio para funcionalizar las nanopartículas.
3	Funcionalización de nanoestructuras con efecto hidrofóbico y antimicrobial	Durante esta etapa se analizaron diferentes opciones para inducir un efecto antimicrobial en los recubrimientos generados en las etapas anteriores, por lo que se comenzó a trabajar con la síntesis y/o deposición de nanopartículas de cobre y plata.

Caracterización.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Para obtener los espectros de las muestras de interés se utilizó el equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) Agilent portátil 4300, mediante la configuración de transmitancia contra número de onda en el rango de 650cm^{-1} hasta 4000cm^{-1} (Industrias Bioquim, Mexicali, Baja California, México).

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

Se caracterizó mediante Dispersión de Luz Dinámica de Barrido las suspensiones obtenidas mediante mediciones en el equipo Nanotrak Wave II (Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, México), con la finalidad de obtener el potencial Z de las partículas, así como su dispersión de tamaños.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se obtuvieron imágenes SEM de los productos obtenidos por cada técnica a diferentes amplitudes de 100x, 3,000x y 6,000x mediante los equipos SEM JSM-6010LA de JEOL y el LYRA 3 de TESCAN con un potencial de aceleración de 10kV (Equipo del Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, México).

Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

Para la caracterización inorgánica de las muestras se obtuvieron microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplados a los equipos SEM anteriormente descritos con potencial de aceleración 10kV (Equipo del Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, México).

Determinación de tensión interfacial (sólido-líquido) mediante ángulos de contacto.

Para registrar los ángulos de contacto se utilizará una cámara de un teléfono celular colocándolo de forma perpendicular a la superficie y con orientación horizontal, sobre la cual se colocó un lente “MACRO”, a 30cm de distancia las muestras, suministrando alícuotas de 5µl sobre diferentes puntos de su superficie. Para finalizar, la medición de los ángulos se realizó mediante el programa de procesamiento de imágenes Image J, ajustando el tipo de imagen a imagen de 32 bit (cambiando su perfil de color a blanco y negro) seguido del complemento o plugin “Drop análisis – LB-ADSA”, descargado a partir del portal de Image J, del cual ajustamos los parámetros de gota para concordar a la forma de la alícuota de la imagen para obtener el ángulo de contacto estático.

La energía interfacial entre la superficie con el líquido de interés se puede determinar a través de la medición del ángulo de contacto (θ) formado por la interacción de una alícuota del líquido de interés (agua o solución de metasilicato de sodio 1.096M) en contacto con la película formada la solución polimérica, la energía de la interfaz sólido-líquido se obtiene a través de la ecuación (1) de Young [190]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

Donde γ_{sv} , representa la tensión de la interfase sólido-vapor que puede obtenerse de la literatura o mediante el método de Owens-Wendt [191]. γ_{lv} representa la interfaz líquido-vapor, se puede obtener por el método de anillo de Du Nüoy, θ o el ángulo de contacto se determina experimentalmente, quedando como

incógnita el valor correspondiente a la interfaz sólido-líquido γ_{sl} , que se puede obtener mediante despeje de la ecuación (1) para obtener (13) [190]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cos \theta \quad (13)$$

Antibiograma.

Para medir la sensibilización de patógenos como E. coli y S. aureus ante las nanopartículas obtenidas y modificadas, se propagaron los microorganismos en agar nutritivo 24 horas antes de su análisis a 34°C para reactivar las cepas. Posteriormente se suspendieron las colinas en solución salina estéril hasta alcanzar una turbidez equivalente al Estándar 0.5 de McFarland, de esta suspensión, se utilizaron 100 μ l para inocular cajas Petri con agar Mueller Hinton donde se realizaron los ensayos de inhibición a 24 y 48 horas en incubación a 34°C. Donde, para analizar el efecto de las suspensiones, se realizaron pozos dentro del agar con 2 mm de diámetro, donde se depositaron 100 μ l de la muestra, mientras que en para analizar los textiles, se cortaron muestras circulares con 2 mm de diámetro y se colocaron en la caja Petri inoculada sin ningún tratamiento adicional.

Caracterización fitoquímica de extracto de aloe vera.

Con la finalidad de determinar el procedimiento de extracción más adecuado de aloe vera, se realizaron ensayos cualitativos de fitoquímicos de diferentes mecanismos de extracción de aloe vera, donde se evaluó la presencia de fitoquímicos, estabilidad del extracto, concentración del extracto y su viabilidad para síntesis de nanopartículas por fitoquímicos. Además, en algunos casos, estas pruebas fueron complementadas con análisis de espectros IR de películas secas. Durante esta etapa se caracterizaron mecanismos de extracción como tiempos de maceración, temperatura de extracción, y rompimiento mecánico de las fibras de aloe vera [80,81].

Prueba de Hager (alcaloides).

En un tubo de ensayo agregar 2 ml de extracto, agregar 5 alícuotas del reactivo de Hager, y observar si hay presencia o ausencia de precipitados de color amarillo cristalino, en el primer caso la prueba confirmaría la presencia de alcaloides, y en el segundo caso ausencia.

Glucósidos saponinas.

En un tubo de ensayo agregar 2 ml de extracto y agitar vigorosamente por 5 minutos, si se genera una espuma de aproximadamente 1 cm estable por 1 a 2 min, la prueba confirmaría la presencia de saponinas, en caso de no formarse esta espuma se reportaría como ausencia.

Glucósidos terpenoides y esteroides.

En un baño de hielo colocar un tubo de ensayo con 5 ml de extracto, con precaución agregar 2 ml de cloroformo por el borde el tubo, posteriormente agregar lentamente 2 ml de H_2SO_4 . Se debe formar un anillo rojizo opaco sobre el cloroformo si existe presencia de terpenoides y esteroides.

Flavonoides.

En un tubo de ensayo colocar 2 ml de extracto y agregar 5 gotas de NH_4OH al 28%, si se presenta un vire de coloración a amarillo, la prueba confirma la presencia de flavonoides.

Carbohidratos.

Reactivo de Benedict: Disolver 17.3g de citrato de sodio en 85 ml de agua destilada con 10 g de carbonato de sodio en una fuente de calor y agitación. En 10 ml de agua destilada disolver 1.73 g de sulfato de cobre. Agregar la solución de sulfato de cobre en la solución de citrato de sodio y aforar a 100 ml de agua destilada.

Llevar a ebullición por 5 min 1 ml de extracto en un tubo de ensayo, posteriormente agregar 2 ml de reactivo de Benedict, la prueba confirma la presencia de carbohidratos si se forma un precipitado color rojo opaco.

Antraquinonas.

En un baño de hielo colocar un tubo de ensayo con 2 ml de extracto, agregar 1 ml de NH_4OH al 10% y posteriormente 5 gotas de H_2SO_4 , el ensayo confirma la presencia de antraquinonas si aparece o ocurre un virre de color a rosado con un precipitado del mismo color.

Taninos.

En un tubo de ensayo agregar 2 ml de extracto y agregar 5 gotas de FeCl_3 1% y observar si ocurren virres de coloración, donde:

Los compuestos fenólicos se confirman con un virre rojo-violeta, los pirocatecólicos con un virre verde intenso y los pirogaloles se confirman con un virre azul.

10.1 Procedimientos.

Síntesis de nanopartículas de sílice.

Para la síntesis de nanopartículas de silicio se partió de la búsqueda de un procedimiento amigable con el medio ambiente y de bajo costo, por lo que se evitó el uso de compuestos contaminantes o de riesgo para el usuario como precursores orgánicos y tratamientos térmicos en mufla, buscando así, la formación de nanopartículas estables suspendidas en medio acuoso en un método reproducible. Por lo que se optó por utilizar metasilicato de sodio como precursor de silicio, al ser un precursor económico, altamente soluble en agua y biodegradable. Los silicatos en general presentan alta solubilidad y estabilidad en regiones de $\text{pH} > 12$, por lo que suele ser necesario reducir el pH de las soluciones precursoras, por lo que se estudiaron las regiones de pH en pH 4 y 10 como regiones de síntesis, para lo cual, se utilizaron diferentes pesos de resina de intercambio catiónico, con la finalidad de

lograr reducir el pH del medio junto con la concentración de electrolitos debido a que sobre estas regiones de pH y en presencia de electrolitos, los silicatos tienden a incrementar su tiempo de gelación de forma acelerada. Además, se estudió el efecto de las concentraciones de etanol debido a su capacidad para penetrar las aglomeraciones de silicatos e inducir gelación y tensoactivos de silicio etoxilados que permitan estabilizar las nanopartículas en una suspensión coloidal.

Así como los parámetros de síntesis, se estudiaron el uso de un homogeneizador con la finalidad de formar una micro o nano emulsión, así como la implementación de reflujo para reducir el diámetro de las partículas, buscando “sellar” las partículas del exceso de surfactante y de enlaces siloxano (Si-O-Si) interpartículas que promueven el proceso de gelación y aglomeración de las partículas; el procedimiento se realizó a pH 4 y pH 10 con la finalidad de estudiar el efecto del pH en el diámetro, distribución de tamaños durante la síntesis, así como el potencial Zeta (ξ) final.

Para la síntesis de SiNPs se partió de 200 ml de metasilicato de sodio 0.3 M, a lo que se le agregó 5ml de etanol gota a gota para iniciar la hidrólisis de los silicatos en agitación moderada y en temperatura ambiente por 10 min. Posteriormente se dejó correr la solución por una columna de cromatografía con resina de intercambio catiónico (previamente lavada con 50 ml de etanol y 50 ml de agua destilada), la cantidad de resina utilizada fue dependiendo del pH final deseado, donde con 50 g de resina se obtuvo pH de 10 y con 80 g pH 4. La solución anterior se homogenizó con 100 ml de solución al 1% de surfactante de silicio a 20,000 rpm por 30 min. Seguido, la suspensión obtenida se llevó a reflujo por 30 min.

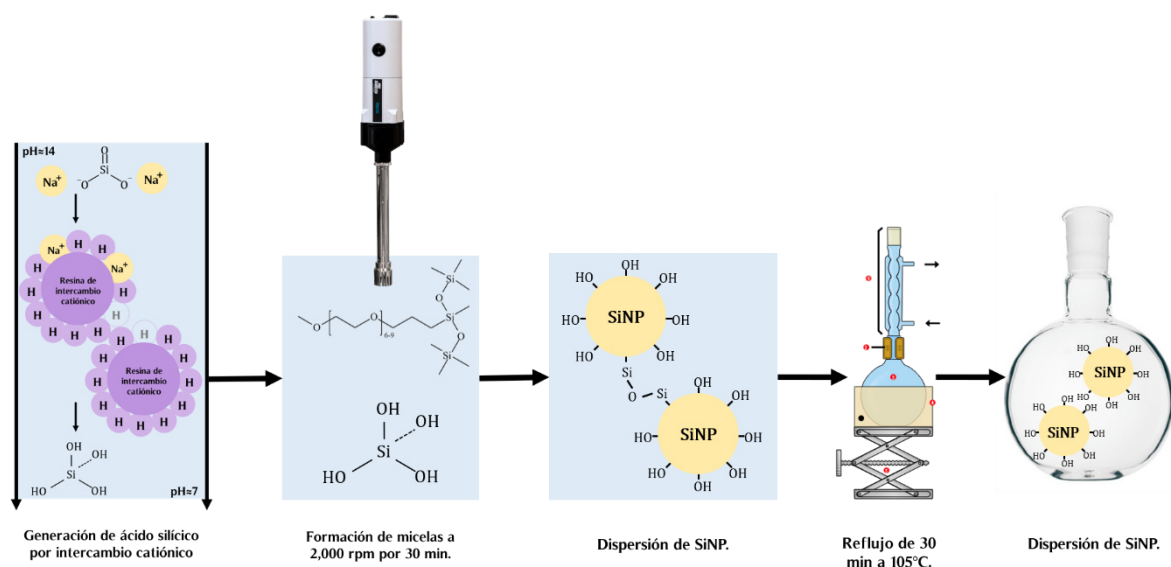


Figura 29. Metodología implementada para la síntesis de SiNPs.

Síntesis de nanopartículas de titanio.

En el caso de las TiNP, sus aplicaciones se buscan tanto funcionalizadas con agentes hidrofóbicos como para su incorporación en productos de cosmética. Por lo tanto, necesitan ser sintetizadas en su arreglo favoreciendo la formación de rutilo para su posterior tratamiento térmico donde puedan completarse las ART y/o BRT, debido a que el rutilo presenta menores riesgos citotóxicos hacia el usuario y una mayor absorbancia de rayos UV. Debido a la velocidad de hidrólisis de los precursores de titanio, antes de la síntesis, se recomienda su estabilización en un solvente orgánico como alcohol isopropílico.

Para la síntesis de TiNPs, se agregó gota a gota el isopropóxido de titanio como precursor en el medio de reacción compuesto alcohol isopropílico con agua destilada con una relación de 1:2 (IPA:H₂O), mientras que la relación de isopropóxido de titanio con agua destilada fue de 1:30 (Ti⁴⁺:H₂O), posteriormente se agregó HCl hasta llegar a pH 1 para completar la disolución del isopropóxido de titanio y se mantuvo en agitación por 1 hora, posteriormente se precipitó el TiO₂ con ayuda de una centrifuga a 10,000 rpm por 5 min, se lavó el precipitado con alcohol isopropílico y se dejó volatilizar el remanente de alcohol en una campana de

extracción por 24 horas. Para el tratamiento térmico se utilizó una mufla y crisoles para sinterizar el TiO_2 a 450°C por 2 horas, se almaceno el polvo obtenido para su caracterización y se suspendió una parte en agua destilada al 0.02% p/p, para su suspensión en agua destilada se trabajaron con dos concentraciones principales (con 1% y 3%) de diferentes tensoactivos, como tween 80, xilen sulfonato de sodio, trietanolamina y cloruro de benzalconio con ayuda de una punta ultrasónica por 5 min al 5% de su capacidad.

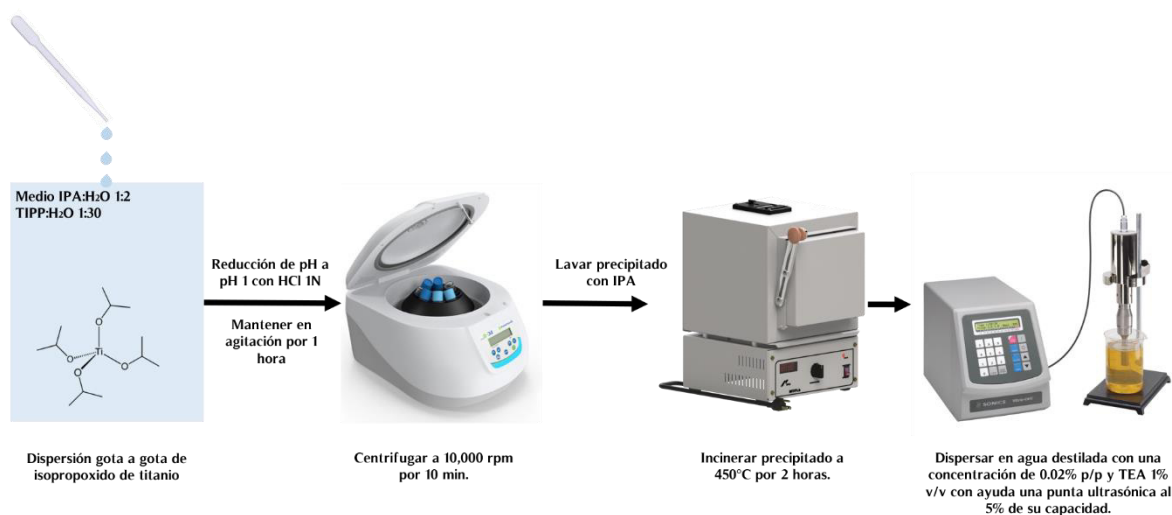


Figura 30. Metodología implementada para la síntesis de SiNPs.

Síntesis de nanopartículas de zinc.

Para las nanopartículas de zinc se estudiaron dos métodos de obtención, desde el lado fitoquímico con extractos de aloe vera y un precursor de zinc en forma de sal, hasta la incorporación de la síntesis fitoquímica en la metodología electroquímica.

Para la extracción del gel de aloe vera, las hojas previamente cortadas y lavadas con agua corriente, etanol y agua destilada en el mismo orden, se mantuvo en reposo la parte expuesta por el corte por 10 min en agua destilada, posteriormente con ayuda de una navaja quirúrgica se hicieron cortes laterales y junto con una espátula de metal se retiró la capa superior de la hoja de aloe vera,

posteriormente con una cuchara metálica se retiró todo el gel posible, el cual se estuvo acumulando en vasos de precipitado.

Posteriormente, se desecharon las hojas de aloe vera, se diluyó el gel al 50% p/p en agua destilada, se rompieron las fibras con una licuadora de mano y se mantuvo en maceración a 60°C por 5 horas. Seguido se mantuvo por 20 horas en maceración a temperatura ambiente, para finalizar se filtró con filtros de cafetera únicamente para retirar las fibras, se almacenó en frascos ámbar a 4°C hasta su uso. **Nota:** A cada extracto se le asignó 2-3 semanas de vida útil, de acuerdo con sus condiciones de almacenamiento y a la presencia o ausencia de aromas provenientes por descomposición.

Para la síntesis de ZnNPs **fitoquímica**, se calentaron 100 ml a 60°C de nitrato de zinc al 10 mM, posteriormente se agregó extracto de Aloe Vera con una concentración final del 1% v/v y 5 alícuotas de tween 80, se mantuvo en a 60°C en agitación por 15 min. Para la síntesis **electroquímica**, se utilizaron 100 ml de una solución de NaCl al 1.16 mM en agua destilada, donde se sumergieron dos electrodos de zinc conectados a una fuente de poder a 12V e invirtiendo la polaridad cada 5 min por 30 min, a los 30 min se agregaron 10 ml de aloe vera y se mantuvo el flujo e intercambio de corriente por 15 min adicionales.

Síntesis de nanopartículas de cobre.

Al igual que con las nanopartículas de zinc, se buscó provechar los fitoquímicos provenientes del extracto de aloe vera, por lo que se hizo una comparación de reducción o efectividad de síntesis de la fuente de obtención de cationes de cobre con el extracto de aloe vera al 10%, comparando el uso de electrodos de uso escolar (2 cm de largo por 0.5 cm de ancho) contra una solución madre de CuSO₄ 0.1M.

Para la síntesis electroquímica, en un vaso de 100 ml de agua destilada en constante agitación, se inmergieron los electrodos de cobre conectados a la fuente de poder, posteriormente, se accionó la fuente de poder con voltaje de 9 V e invirtiendo la polaridad de los electrodos cada 5 min por 15 min, posterior a los 15

min, se apagó la fuente de poder y se agregó extracto de aloe vera gota a gota para completar una concentración final de 1% v/v, para finalizar, se mantuvo en agitación la suspensión y se almacenó en envases ámbar hasta su caracterización.

Para la síntesis por fitoquímicos de aloe vera, se preparó una solución de aloe vera al 10% en agua destilada, posteriormente, se agregó una solución madre de CuSO_4 0.1M hasta completar una concentración de 10 mM final, seguido, se agregó tween 80 como estabilizante, se mantuvo la suspensión en agitación por 15 minutos y se almacenó en envases ámbar hasta su uso o caracterización.

Funcionalización de nanopartículas.

Nanopartículas con efecto hidrofóbico.

Para la funcionalización de nanopartículas se partió del aprovechamiento de los grupos funcionales en las superficies de las partículas, como los grupos hidroxilo que usualmente se encuentra en abundancia en nanopartículas de Si, Zn y Ti cuando no presentan algún tratamiento térmico, por lo que se partió de su aprovechamiento en estado desprotonado (O^-) para su funcionalización, donde se evaluaron dos modificaciones, principalmente, buscando inducir un efecto de hidrofobicidad para lo que se evaluó el uso de agentes hidrofóbicos como ácido oleico, alcohol cetílico, ácido esteárico y cera de abeja, además, se utilizó cloruro de 3-(trimetoxisililo) propil dimetiloctadecil amonio (HM 4072) como agente de acoplamiento. En segundo lugar, se buscó funcionalizar con iones metálicos de plata y cobre con la finalidad de conferir acción antimicrobial.

Para la funcionalización de las nanopartículas de sílice con iones metálicos, se partió de una concentración de 3% de SiNPs v/v en pH 10, aprovechando la deprotonación de las SiNPs para depositar los iones metálicos sobre su superficie mediante ataque electrofílico, a través de las sales precursoras de cada metal concentración de 10mM final como CuSO_4 y AgNO_3 .

Para la funcionalización tanto de nanocompuestos M@SiNPs (donde M hace referencia a partículas metálicas), como de nanopartículas de Si, Zn y Ti, se

dispersaron en etanol ácido oleico (0.25 v/v) y HM 4072 (0.5% v/v) para su posterior hidrólisis, deprotonación y condensación con 6 ml de M@SiNPs o NPs de Si, Zn y Ti en agua destilada, como son reacciones que ocurren en fracciones de segundos, pueden realizarse simultáneamente para mejorar el control de la síntesis. Se almacenaron las nanopartículas modificadas hasta su caracterización y uso.

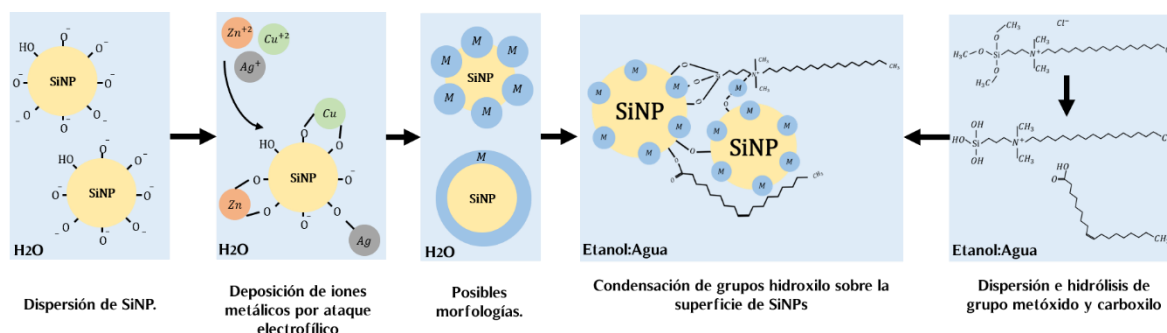


Figura 31. Metodología implementada para la funcionalización de SiNPs.

Aplicación de recubrimientos sobre muestras problemáticas.

Los recubrimientos se probaron sobre 3 superficies problemáticas principales, tales como textiles, vidrios, espejos y boquilla de loseta. Para aplicar los recubrimientos sobre textiles, se probaron dos rutas, primero por aspersión con ayuda de diferentes atomizadores disponibles en el mercado y la segunda por inmersión. Para la técnica por aspersión se buscó aplicar la suspensión por ambos lados hasta asegurarse de cubrir toda la superficie posible. Mientras que, en el método de inmersión, se sumergió el textil por 20 segundos con agitación moderada en la suspensión del recubrimiento.

En el caso de la aplicación sobre espejos, vidrio y boquilla se aplicaron los recubrimientos por aspersión, debido a que por el tipo del material no se consideró viable la aplicación por inmersión, se trabajó en optimizar la formulación enfocada en la apariencia final de la superficie con respecto al usuario final.

Capítulo 4: Resultados y discusión de resultados.

11.1 Síntesis de nanopartículas de sílice.

Para definir la ruta de síntesis se partió de la metodología Sol-Gel, donde se buscaba la formación de una suspensión de nanopartículas mediante mecanismos de gelación de silicio. Por lo que se inició con pruebas para definir los parámetros de síntesis, evaluando diferentes concentraciones de metasilicato de sodio, etanol, tensoactivo y en función al pH de trabajo, se manejaron ácidos orgánicos e inorgánicos (ácido cítrico 1% p/p y HCl 1N, principalmente), así como con diferentes cantidades de resina de intercambio catiónico.

Durante esta etapa se priorizó la obtención de una suspensión estable. Por lo que se trabajó en definir los parámetros de síntesis, a partir de esta etapa, se logró definir que en concentraciones de metasilicato mayores a 1.3 M, las muestras presentaban coloración blanca, lo que se definió como un exceso de silicio, se encontró un efecto similar en concentraciones superiores a 1% v/v de tensoactivo de silicio etoxilado, por lo que se estableció como 1% v/v como límite superior de trabajo para tensoactivo, además, con base a las pruebas con etanol, se encontró que en debido a su comportamiento como catalizador de gelación, a concentraciones superiores de 2.5% la solución tornaba a una coloración blanca que posteriormente mostraba precipitados.

Durante las pruebas para comenzar a definir el pH de trabajo y la naturaleza del ácido a utilizar para reducir el pH del medio, se trabajó con ácido cítrico al 1% v/v final y HCl 1N. Las pruebas mostraron una aceleración significativa en los tiempos de gelación, las cuales a pH menor a 7 mostraron completa gelación del medio y en pH igual o menor a 10, las muestras mostraban precipitados al día siguiente. A partir de estos resultados se llegó a la conclusión de la gelación inducida tanto por el pH del medio como por el exceso de electrolitos, ya sea provenientes del metasilicato de sodio o del HCl, por lo que se decidió utilizar resina de intercambio catiónico como una alternativa al uso de ácidos orgánicos o inorgánicos para reducir el pH del medio y reducir el contenido de electrolitos en el medio. La cantidad de resina a utilizar se definió mediante la caracterización en DLS, SEM y EDS, sus resultados se desarrollan en las siguientes secciones.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Durante el diseño experimental se estuvieron realizando toma de espectros mediante FTIR con la finalidad de identificar cambios en los grupos funcionales de las partículas, principalmente porque se buscaba cierto grado de pureza en el diseño experimental, de tal forma que el alcohol utilizado durante la hidrólisis no afectara la funcionalidad de las partículas, así como la cantidad de tensoactivo a utilizar y contenido de agua remanente. En la figura 32 se muestra el espectro IR de metasilicato de sodio, donde se pueden identificar los picos de 2885 cm^{-1} y 1142 cm^{-1} referentes a las moléculas de agua debido a su estado pentahidratado, el pico de 964.5 cm^{-1} puede deberse a vibraciones de estrechamiento de grupos silanol Si-OH, mientras que en 822.8 cm^{-1} y 677.6 cm^{-1} pueden relacionarse con vibraciones simétricas de asimétricas de los enlaces Si-O-Si que conectan los pentaedros [192–196].

Las muestras obtenidas a partir de las metodologías fueron evaluadas contra una muestra comercial de partículas de sílice (D-17, figura 33), así como mediante caracterización de su espectro IR de acuerdo con el estudio bibliográfico. Donde en la muestra D 17 se identifica la transmitancia característica de las vibraciones asimétricas (1076 cm^{-1}) y simétrica (804.7 cm^{-1}) de los enlaces Si-O-Si, mientras que en el surfactante etoxilado de silicio (Silwet L-77, figura 34) se presenta una vibración de estrechamiento a 2868 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} y 752 cm^{-1} característico de enlaces C-H y en cadenas CH_2 , a 1252 cm^{-1} , 837 cm^{-1} se presenta un la vibración de enlaces Si-C que suele asociarse con un grupo terminal CH_3 en silesquioxanos, así como la vibración de 1036 cm^{-1} , característica de enlaces Si-O-Si [192–198].

Las nanopartículas sintetizadas (figura 35) presentan una ligera presencia de enlaces C-H y C-Si característicos a 2868 cm^{-1} y 1252 cm^{-1} que pueden deberse por una ligera remanencia del surfactante utilizado y fuertes picos en 1029 cm^{-1} y 793.1 cm^{-1} característicos por vibraciones asimétricas y simétricas de enlaces Si-O-Si, con lo que podría concluirse la etapa de caracterización por IR del diseño experimental

para síntesis de SiNP, debido a que con el reflujo implementado se logró eliminar la remanencia de surfactante, alcohol y agua en las partículas obtenidas [192–197].

A partir de los resultados de FTIR obtenidos y en conjunto con los resultados mencionados en el apartado anterior, se logró definir un primer método de síntesis por Sol-Gel, el cual mostraba una suspensión transparente, sin presencia de precipitados por tiempos prolongados y con presencia del efecto Tyndall, utilizado como prueba rápida para identificar la presencia de estructuras en suspensión de dimensiones menores a $1\mu\text{m}$, por lo que se decidió partir a la caracterización por DLS.

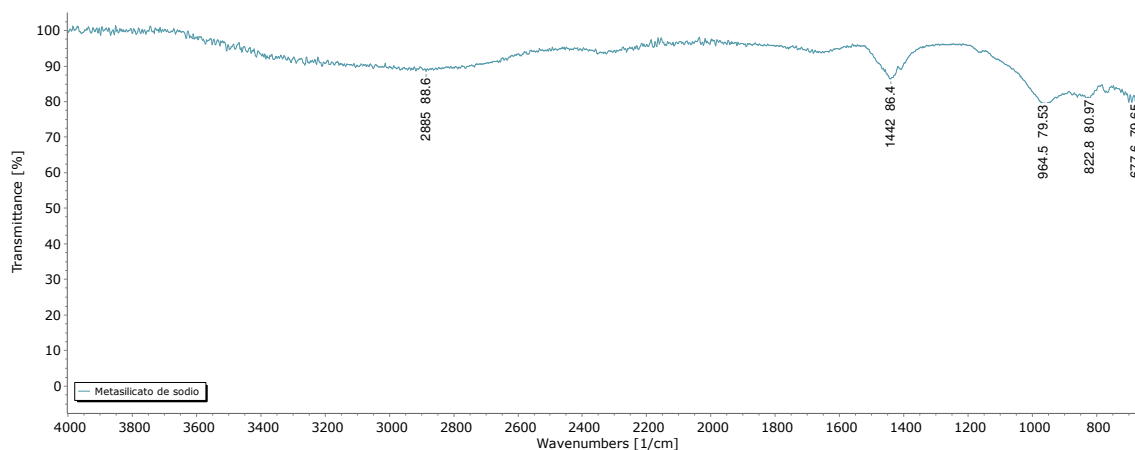


Figura 32. Espectro IR de metasilicato de sodio.

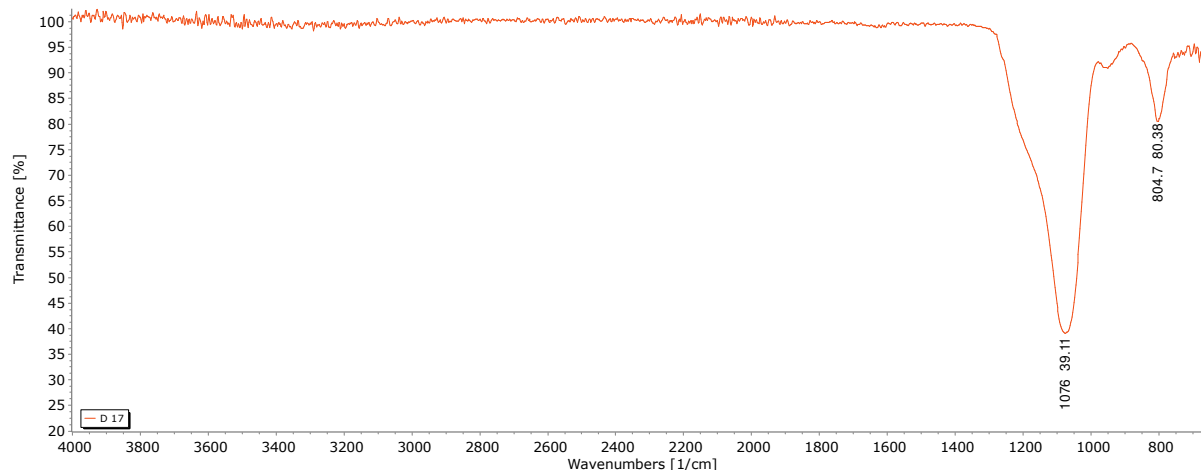


Figura 33. Espectro IR correspondiente a la muestra comercial D-17.

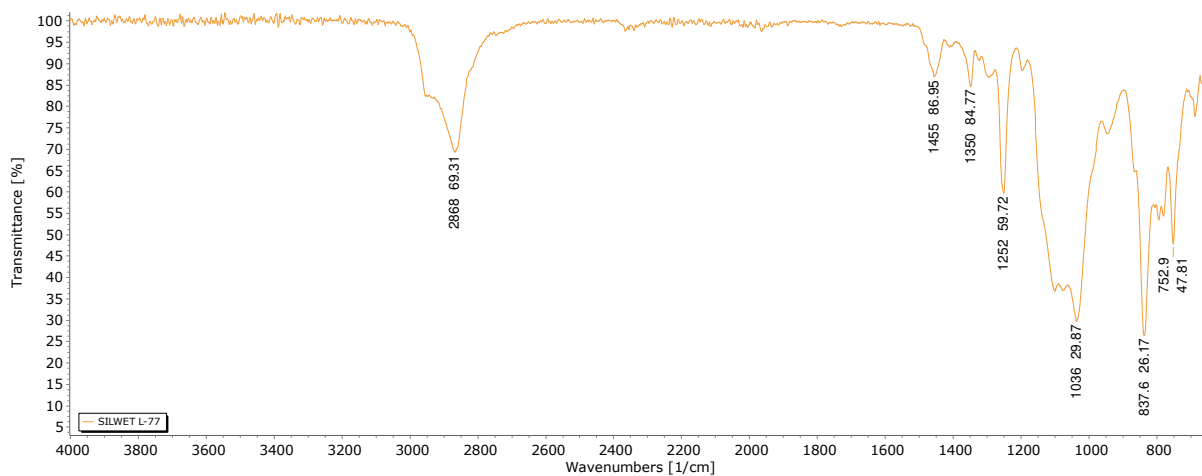


Figura 34. Espectro IR de Silwet L-77.

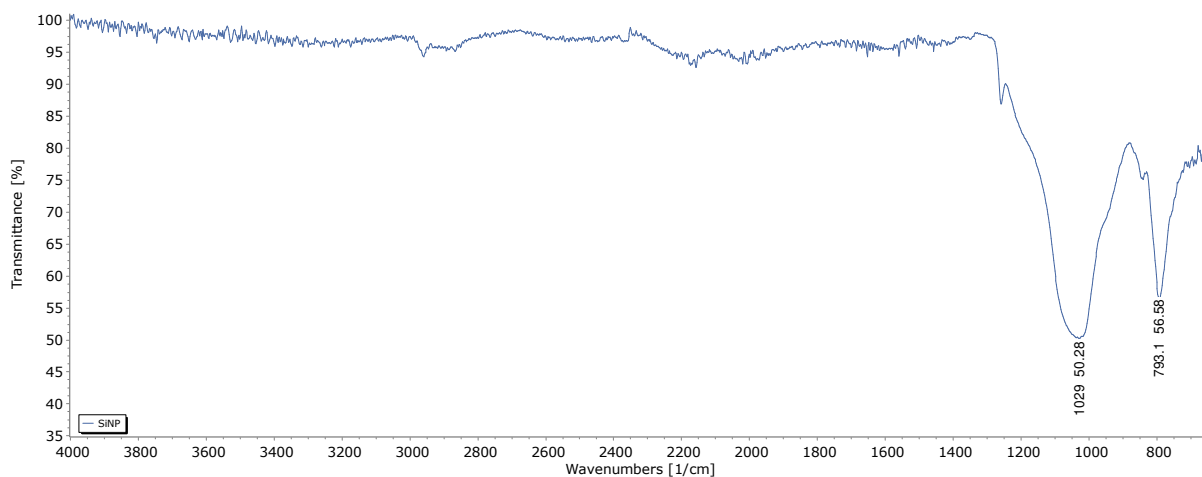


Figura 35. Espectro IR de SiNP

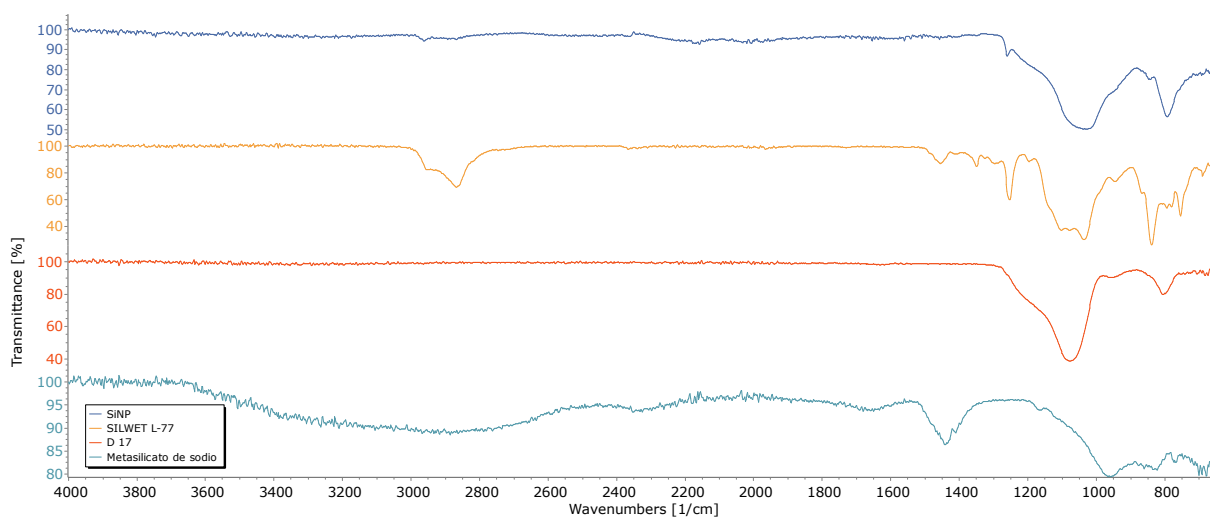


Figura 36. Comparativo de espectros en orden descendente: SiNP, Silwet L-77, D 17 y metasilicato de sodio.

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

Al igual que con FTIR, para el diseño experimental de la síntesis de SiNP, se realizaron diversas mediciones en DLS, donde se lograron definir parámetros como relación de etanol:H₂O, pH, concentración de silicatos, temperatura de síntesis, así como tiempo y temperatura de reflujo. Por lo que se trabajó con diferentes concentraciones de metasilicato de sodio, surfactante de silicio, así como relación de agua destilada con etanol (tabla 2) con la finalidad de determinar los rangos de trabajo eficientes para la modificación superficial de nanopartículas de sílice.

Para definir los parámetros de síntesis, se partió de 200 ml de metasilicato de sodio en diferentes concentraciones desde 0.175 hasta 1.3 M, se evaluó la cantidad de resina de intercambio catiónico relacionándola con el cambio de pH de la solución, donde se evaluaron 2 condiciones de pH 4 y 10, además, se probaron diferentes relaciones de etanol:H₂O, así como el paso en el que se iniciaba la etapa de condensación (antes o después del intercambio catiónico), así como el porcentaje en volumen del surfactante desde 0.33 hasta 0.62%, las muestras fueron rotuladas en orden alfabético de A-H de acuerdo con la tabla 2, donde únicamente se muestran los resultados de las muestras que lograron cierta estabilidad (sin gelación o precipitados) para poder ser analizada en el equipo.

En la tabla 2, se muestran los resultados de DLS obtenidos, donde la muestra O corresponde a metasilicato de sodio en solución acuosa al 0.3M y la muestra G al ácido silícico obtenido a partir del intercambio catiónico de la solución de metasilicato de sodio, se puede apreciar una disminución de potencial Z de 174.6 mV (O) a 6.5 mV (G), en estos casos los tamaños de partículas pueden despreciarse debido a que a pH 14 los silicatos se encuentran completamente disueltos en el medio y a pH 4 se encuentran en aglomerados.

A partir de las muestras E y H se logró definir un pH de trabajo de 10 debido a que la muestra E mostro mayor estabilidad (aunque menor potencial Z), menor tamaño de partícula y una mejor dispersión de tamaños, mientras que la muestra a

pH 4 (H), mostro diferentes tamaños de partícula, desde 176.6nm el 96.3% de su población, mientras que el 3.7% 1563 nm.

Con el objetivo de buscar reducir el diámetro de las partículas de sílice, así como el de “sellar” las partículas del exceso de surfactante y de enlaces siloxano (Si-O-Si) inter-partículas que promueven el proceso de gelación y aglomeración de las partículas; se incluyó un proceso de reflujo de 105 °C durante 30 min seguido de la agitación a 2,000 rpm por 30 min. El procedimiento también se realizó a pH 4 y pH 10 con la finalidad de estudiar el efecto del pH en el diámetro, distribución de tamaños durante la síntesis, así como el potencial Zeta (ξ) final.

A partir de la incorporación del reflujo, se logró reducir el tamaño de partícula de la muestra E de 4.11 nm a 1.66 nm, así como incrementar el potencial Zeta de 0.3 mV a 200 mV (límite del equipo), manteniendo su polaridad negativa, mientras que para la muestra H se observó un incremento del tamaño de partícula de 176.6 nm a 260.3 nm, un cambio de polaridad de negativo a positivo y un decremento del potencial Zeta de 15.6 mV a 12.4 mV. Con base a estos resultados, se decidió incorporar la etapa de reflujo a pH 10 como ruta de síntesis de SiNP para su posterior funcionalización.

Tabla 2. Concentraciones utilizadas de metasilicato de sodio, Silwet L-77, así como relación de etanol con agua.

n	[Na ₂ SiO ₃] (M)	Etanol:H ₂ O	Silwet L-77 (% v/v)	Indicador	pH	D (nm)	ξ (mv)	P
1	0.175	2.5	0.33	A	--	--	--	--
2	0.23	1.67	0.43	B	--	--	--	--
3	0.26	0	0.5	C	--	--	--	--
4	0.26	0	0.5	D	--	--	--	--
5	0.27	0.4	0.71	E	10	4.11	0.3	-
6	0.88	0.2	0	F	--	--	--	--
7	1.17	6.25	0	G	4	17.06	6.5	-
8	1.3	0.6	0.62	H	4	176.6	15.6	-
9	0.3	0	0	O	14	72.3	174.6	+

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía por energía de rayos X dispersa (EDS).

Se analizaron las muestras A, C, E y H (Figura 37) después de aplicarles reflujo con la finalidad de comprobar la viabilidad de los resultados obtenidos por DLS y terminar de definir la ruta de síntesis. En la figura 38 se muestran las imágenes SEM, donde se puede observar como la muestra A es completamente amorfa, mientras que la C presenta una mezcla entre partículas amorfas y esféricas, donde únicamente las muestras E y H presentan morfología completamente esférica. Al comparar estos resultados con los EDS mostrados en la figura 39, se puede observar como las muestras A y C coinciden en la presencia de sodio, mientras que en E y H en su ausencia, lo que confirma el diagrama (figura 40) elaborado a partir de la teoría de polimerización de las SiNPs que menciona como en presencia de electrolitos las partículas comienzan a aglomerarse y entrelazarse hasta formar una red tridimensional que puede o no ser sólida, mientras que en ausencia las partículas se mantienen estables hasta cierto límite de concentración debido a su repulsión electrostática.

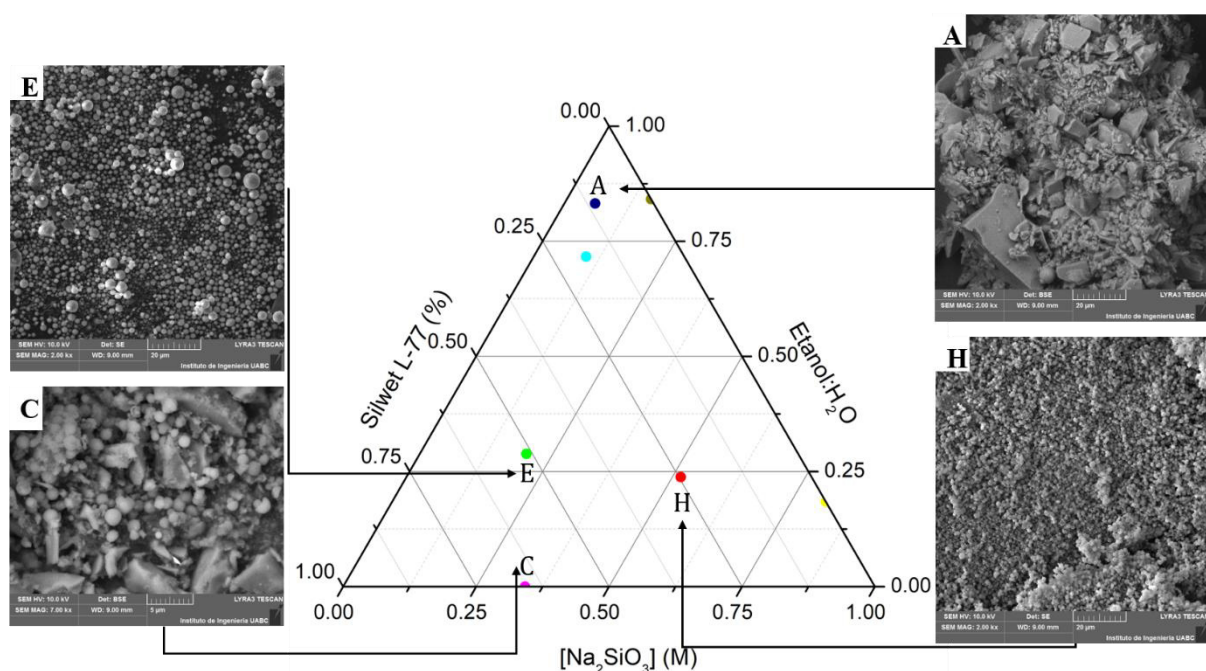


Figura 37. Diagrama trifásico utilizado durante el diseño experimental de las SiNPs con las imágenes SEM obtenidas de las muestras que se lograron estabilizar para su análisis. Donde la muestra A un mayor contenido de etanol, por lo que se catalizan las reacciones de gelación, impidiendo la

formación de estructuras definidas, caso similar ocurre con la muestra C, que en ausencia de etanol no se logra la formación de estructuras uniformes. En cambio, en las muestras E y H, al cambiar la cantidad de resina utilizada, se modifica el el pH de trabajo, obteniendo partículas con mejor definición en la muestra a pH 10 (E) en comparación con la muestra a pH 4 (H).

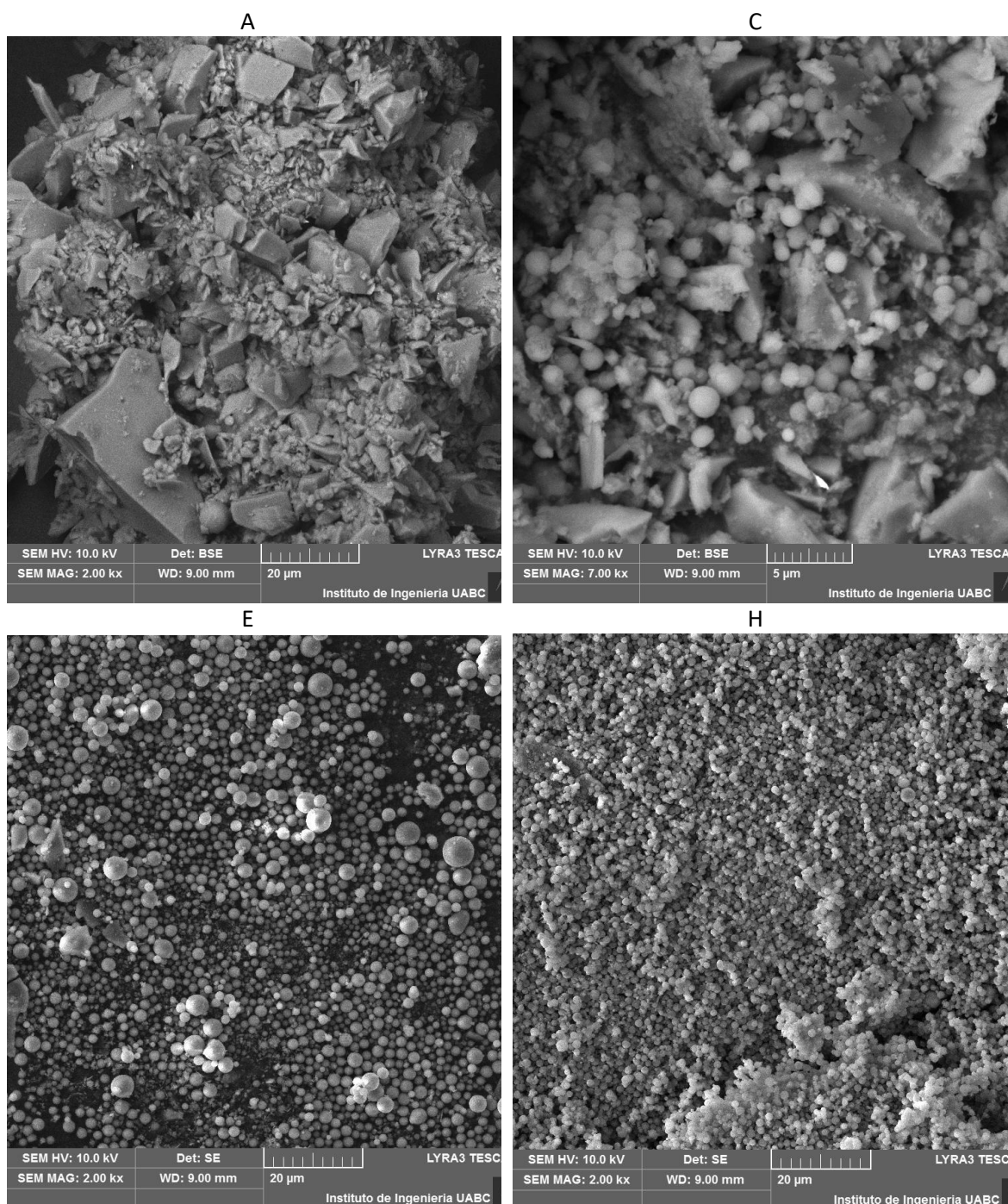


Figura 38. Imágenes SEM obtenidas de las muestras A, C, E y H.

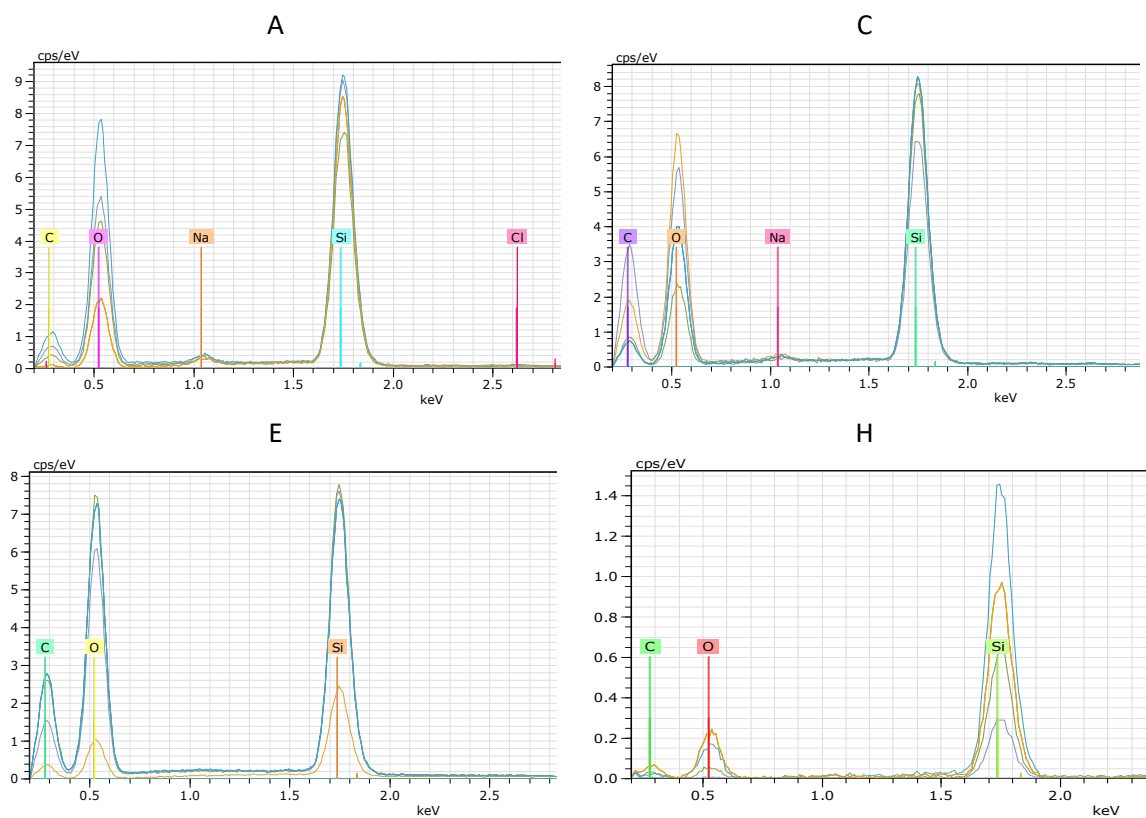


Figura 39. Espectros EDS obtenidos a partir de muestras A, C, E y H.

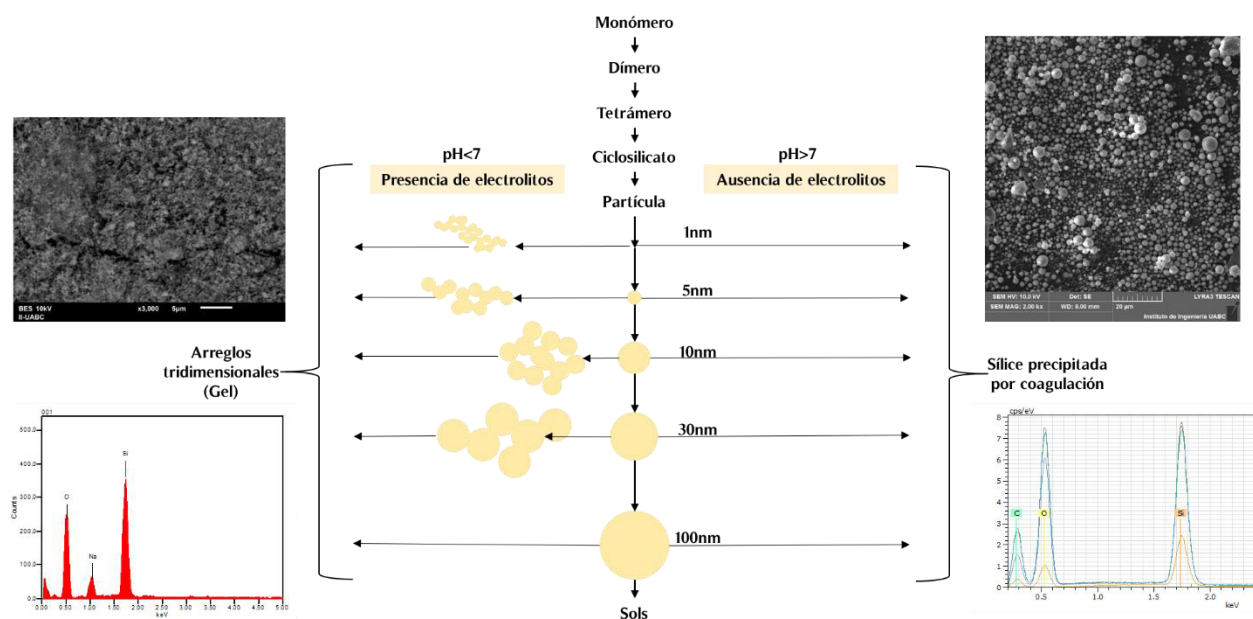


Figura 40. Diagrama basado en la teoría de polimerización y los resultados obtenidos.

12.1 Síntesis de nanopartículas de titanio.

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

Principalmente se buscaba la dispersión con trietanolamina (TEA) debido a su capacidad para estabilizar las suspensiones de partículas de titanio, así como para dopar la superficie del titanio con nitrógeno y lograr su actividad fotocatalítica en una mayor longitud de onda. Se probó la dispersión de los polvos obtenidos en medio acuosos con diferentes tensoactivos como Tween 80, trietanolamina, cloruro de benzalconio y xilen sulfonato de sodio en concentraciones de 1% y 3% v/v. Para las dispersiones, se partió de las soluciones de tensoactivos previamente preparados y en agitación se agregaron las partículas de titanio con una concentración final de 0.02 g/l. Posteriormente se homogenizó la muestra con apoyo de una punta ultrasónica (CGOLDENWALL, 24kHz y 800W) al 5% de su potencia por 5 min. Solamente las muestras que presentaron estabilidad por más de 10 min se caracterizaron por DLS. En la tabla 3 pueden apreciarse los valores de potencial zeta y diámetro de las partículas que se lograron dispersar.

Tabla 3. Estudios DLS para dispersión de nanopartículas de titanio.

Tensoactivo.	Parámetro.	D₁ (nm)	D₁ (%)	ξ (mV)
Tween 80 1%	Precipito por gelación.			
Tween 80 3%	Precipito por gelación.			
Cloruro de benzalconio 1%		68.19	99.98	47.8
Cloruro de benzalconio 3%	Precipito por gelación.			
Xilen Sulfonato de Sodio 1%	Precipito por gelación.			
Xilen Sulfonato de Sodio 3%	Precipito por gelación.			
Trietanolamina 3%		28.43	100	-47.7
Trietanolamina 1%		47.71	100	-39.6

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

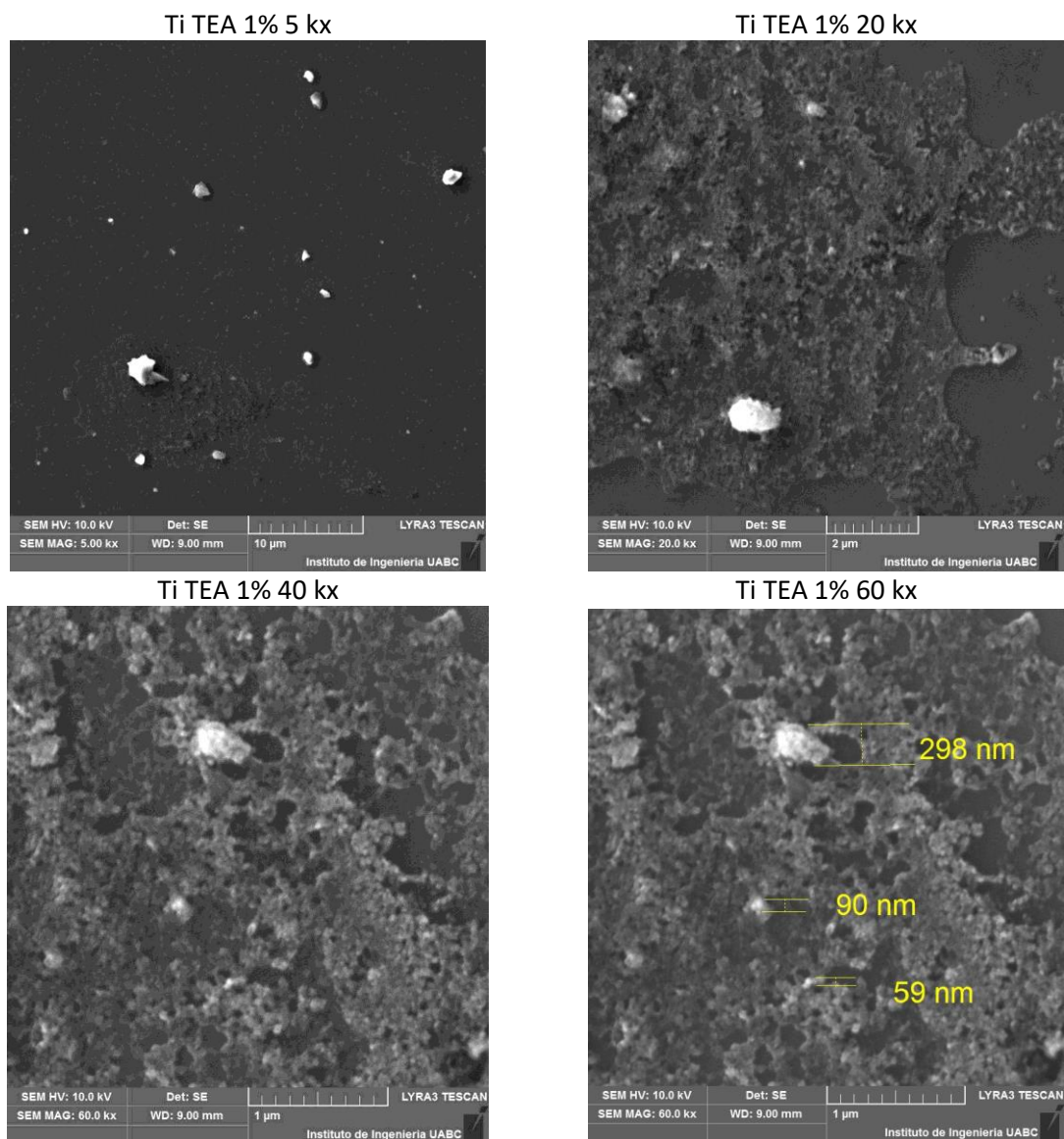
A partir de las imágenes SEM, se logró definir la morfología de las TiNPs después de su tratamiento térmico en mufla a 450°C dispersadas con diferentes concentraciones de trietanolamina (1% y 3% v/v) para evaluar su efecto en la morfología y dispersión de las partículas. En las figuras 41 y 42 se pueden observar las imágenes SEM correspondientes a las dispersiones con 1% y 3% v/v de TEA, respectivamente. En las imágenes SEM de Ti TEA 1%, se puede observar la clara formación de aglomeraciones del rango de las micras, esto se aprecia principalmente en las magnificaciones a 5 kx, mientras que a 20 kx, se pueden apreciar aglomeraciones de hasta 298 nm, así como una baja uniformidad de tamaño y morfología de partícula principalmente amorfa. Además, a 60 kx, se pueden apreciar posibles arreglos interpartículas, que puede deberse a la formación de geles tridimensionales.

En las imágenes SEM correspondientes a las dispersiones con 3% de TEA v/v, se continúa apreciando la formación de aglomeraciones de menor tamaño (hasta 433 nm) en comparación con las muestras de TEA 1%, además, se puede apreciar una mayor uniformidad en cuanto al tamaño y morfología de las nanopartículas, lo cual se puede apreciar en las magnificaciones de 5 kx y 20 kx, mientras que a 60 kx, se puede apreciar mejor la distribución de tamaños, donde se pueden encontrar partículas desde 36 nm hasta los 71 nm. En comparación con los resultados en DLS, se puede apreciar como a medida que disminuye la concentración de TEA, disminuye el potencial zeta de las partículas formando aglomeraciones, por lo que se optó por trabajar con una dispersión al 3% v/v de TEA.

Con respecto a los espectros EDS, ambas muestras mostraron una gran presencia de Silicio, lo que se puede deber a una contaminación en alguna de las etapas de síntesis o tratamiento de las muestras. Este tipo de recubrimiento con Silicio cuenta con un posible aprovechamiento en aplicaciones de cosmética (como protectores solares), debido a que organizaciones como FDA y la Comisión Europea

(CE) suelen solicitar un tratamiento superficial de las nanopartículas de titanio para evitar la formación de ROS en la piel del usuario.

Figura 41. Imágenes SEM y EDS correspondientes a TiNPs suspendidas con 1% de trietanolamina en agua destilada.



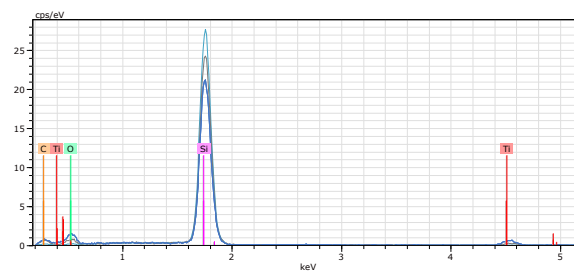
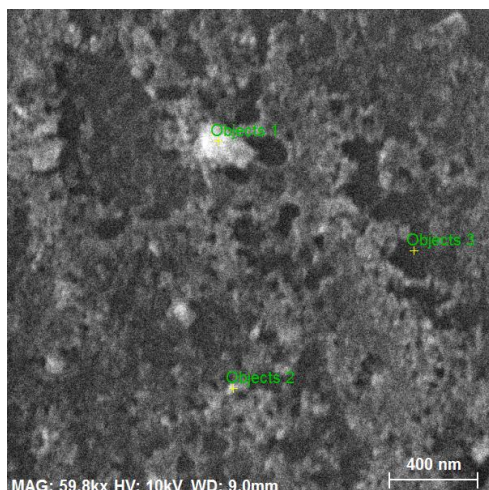
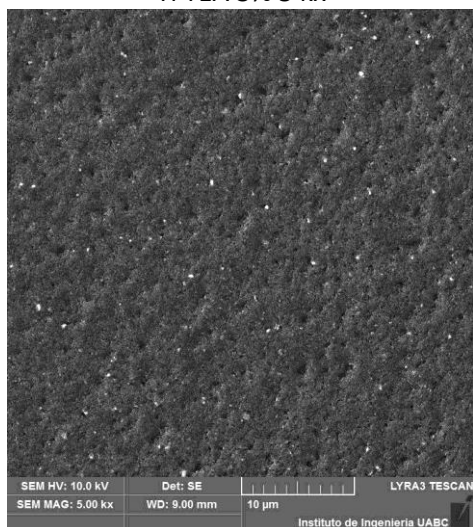


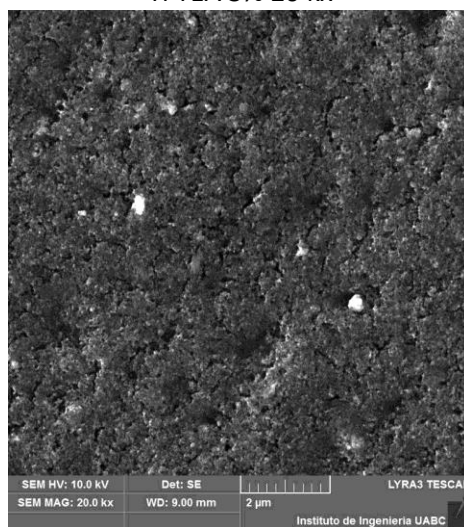
Figura 42. Imágenes SEM y EDS correspondientes a TiNPs suspendidas con 3% de trietanolamina en agua destilada.

Ti TEA 3% 5 kx

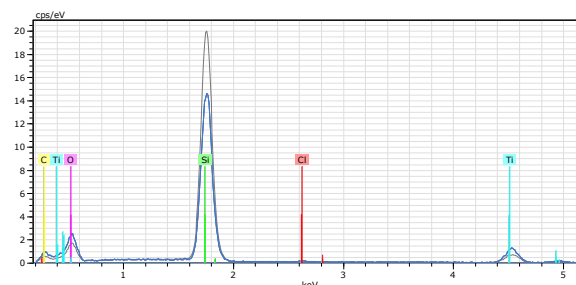
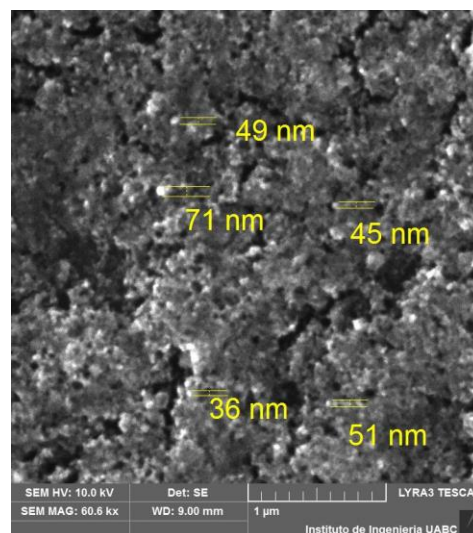
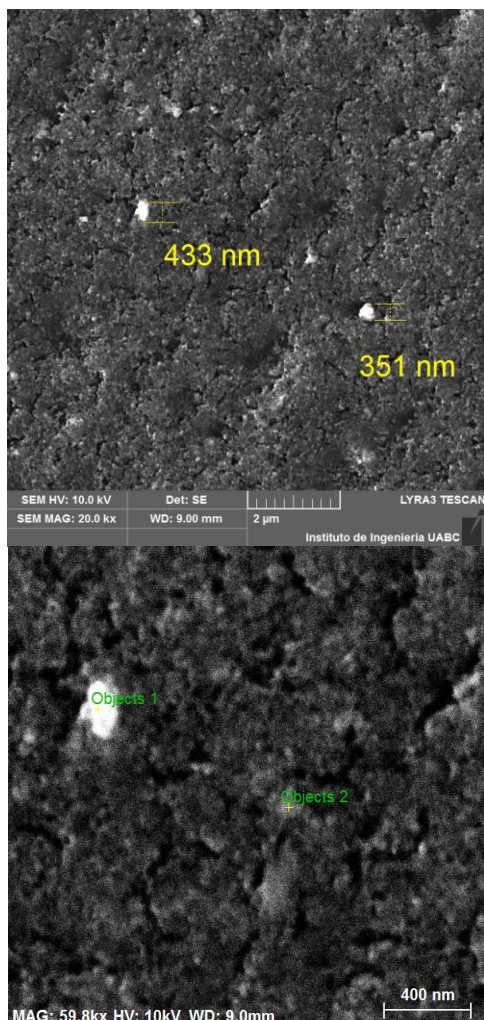


Ti TEA 3% 20 kx

Ti TEA 3% 20 kx



Ti TEA 3% 60 kx



13.1 Extracción y estabilización de Aloe Vera.

Caracterización fitoquímica por ensayos cualitativos.

Para definir la ruta de extracción de gel de aloe vera, se probaron 4 métodos de extracción que se rotularon como A, B, C, y D. El método A parte de una extracción a 60°C del gel con fibras de aloe vera recién extraídas con una maceración de 15 minutos, que en contraste con el método B, solo varia el tiempo de maceración, de 15 minutos a 24 horas, mientras que en el método C se agregó agitación mecánica con una licuadora de mano previo al calentamiento a 60°C y se mantuvo en maceración por 15 min, por último, en el método D se incluyó una maceración de 5 horas a 60°C con la biomasa procesada por la licuadora de mano, seguido de una maceración por 20 horas a temperatura ambiente.

De acuerdo con los ensayos cualitativos de fitoquímicos descritos en el apartado 9.1, se preparó la tabla 4 con la finalidad de comprar los fitoquímicos obtenidos en cada extracto realizado, donde, los signos “++” denota presencia muy notoria, el signo “+” denota presencia, los signos “+/-” ligera presencia y el signo “-” denota ausencia. Se puede apreciar como al incluir los tiempos de maceración prolongada y rompimiento de las fibras se logran extraer terpenoides y mantener la extracción de saponinas, carbohidratos y flavonoides. De acuerdo con estos resultados se optó por continuar con el proceso de extracción D.

Tabla 4. Resultados de pruebas fitoquímicas de extractos A, B, C y D, donde “++” presencia muy notoria, “+” presencia, “+/-” ligera presencia y “-” ausencia.

n	A	B	C	D
Alcaloides	-	-	-	-
Saponitas	+/-	++	-	+/-
Terpenoides	-	-	-	+
Flavonoides	+	+	+	+
Carbohidratos	+	+	-	+
Antraquinonas	-	-	-	-
Taninos	-	-	+/-	-

Estabilización de extracto de Aloe Vera.

Se buscó prolongar el tiempo de vida útil del extracto, por lo que se probó agregar benzoato de sodio, ácido ascórbico y ácido cítrico al extracto previo a la síntesis, con una concentración final de 0.1% v/v. Para el ensayo se hicieron pruebas sensoriales, donde se dejaron las muestras a temperatura ambiente por varios días para observar cambios de coloración, formación de precipitado, evolución de olores referentes a descomposición y crecimiento de hongos o bacterias (por formación de esporas u hongos).

De las pruebas mencionadas anteriormente, se encontró que después de 7 días, el extracto de aloe vera junto con las muestras de ácido ascórbico perdió su olor característico del extracto, mientras que las muestras con ácido ascórbico y benzoato de sodio mantuvieron su aroma particular. Debido a que ninguna muestra presentó olor a fermentación, se dejaron reposar las muestras 7 días más, posteriormente se encontró que únicamente las muestras con benzoato de sodio no presentaron olores de fermentación, mientras que las demás sí lo presentaron.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

También se caracterizó por FTIR el extracto de Aloe Vera con la finalidad de poder complementar los ensayos cualitativos en cuanto a la posible presencia o ausencia de fitoquímicos. En la figura 43, se pueden apreciar las vibraciones por estrechamiento de los grupos hidroxilos (-OH) en la región de $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, que pueden deberse a contenido acuoso, de alcoholes o compuestos fenólicos, y que a su vez, podría relacionarse la presencia de un pico intenso a 1561 cm^{-1} indicando la presencia de agua, pero normalmente la presencia de agua se complementa con un pico amplio alrededor de los 1650 cm^{-1} y suele tener menor intensidad al valle de $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, por lo que la intensidad de este valle también podría deberse a absorbanza por hidroxilos fenólicos en flavonoides [80,81,199,200].

Mientras que la serie de picos agudos alrededor de $2400\text{-}2350\text{ cm}^{-1}$ pueden confirmar la presencia de aminas primarias, también podría considerarse la presencia de amidas secundarias debido a la intensidad del pico a 1561 cm^{-1} , el pico de 1418 cm^{-1} puede deberse a vibraciones de enlaces C=C en un anillo aromático, los ligeros picos en 1301.3 cm^{-1} y 1028.6 cm^{-1} pueden hacer referencia a estrechamiento de enlaces C-O en ésteres, que podría complementarse con la presencia de tioéster por estrechamiento de enlaces C-S en 662.34 cm^{-1} , mientras que los picos de 890.9 cm^{-1} y 662.34 cm^{-1} pueden deberse a vibraciones de enlaces C-H en grupos alquenos [80,81,199,200].

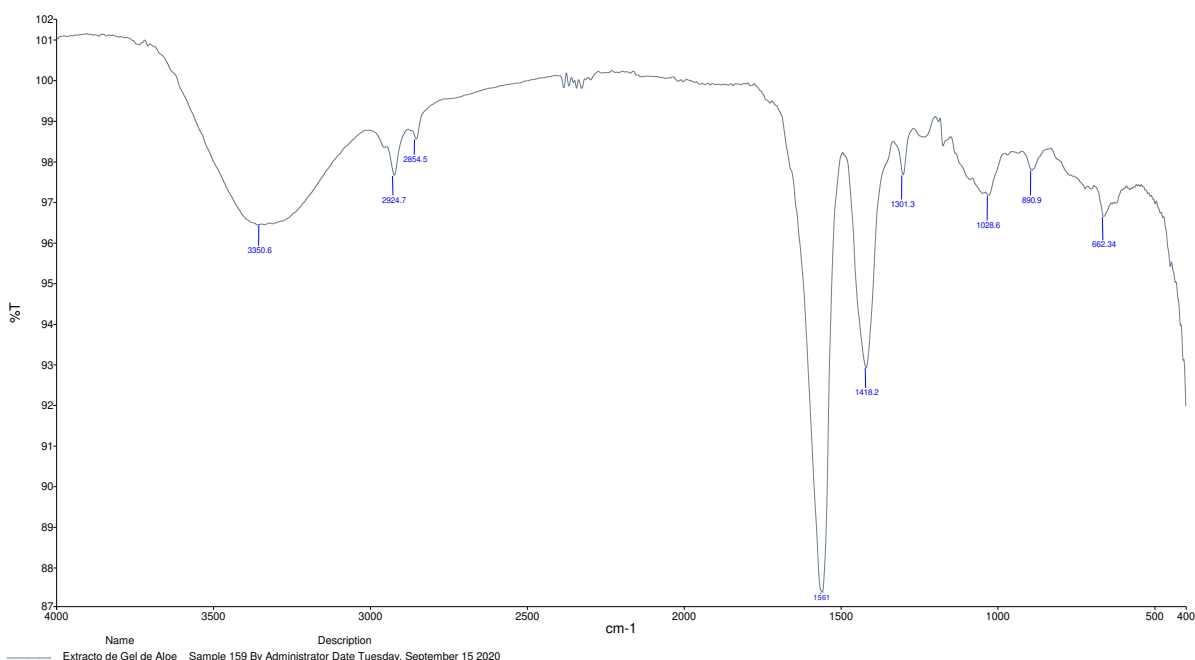


Figura 43. Espectro IR de extracto de gel de aloe vera.

14.1 Síntesis de nanopartículas de zinc.

Síntesis por fitoquímicos.

A partir de las pruebas de disolución de ZnCl_2 se logró identificar que una concentración de 10 mM no sería viable, debido a la baja solubilidad del ZnCl_2 , incluso se hicieron pruebas de maceración del precursor en extracto de aloe vera, esto no arrojó buenos resultados de laboratorio, por lo que se optó por reducir tanto las concentraciones del precursor como las del extracto. Comenzando con estas pruebas preliminares se trabajó en un diseño experimental de 3 metodologías A, B y C, las tres metodologías de trabajaron en 8 horas de maceración a 60°C , en A se trabajó con una concentración de 1 mM del precursor en 100 ml de extracto, en B con 3mM, 100 ml de extracto y 5 gotas de surfactante (tween 80), mientras que en C se trabajó con 3 mM y 100 ml del extracto al 75%.

Además, como ruta alterna al precursor ZnCl_2 , se utilizó ZnNO_3 como precursor, a partir de esta ruta se trabajó agregando el estabilizante elegido a partir del apartado 13.1 (benzoato de sodio) y se trabajó sobre los valores predefinidos

con ZnCl_2 , como concentración de 3mM para el precursor, 5 gotas de surfactante en 10% v/v final de extracto de aloe vera a 60°C con 8 horas de maceración.

Espectroscopia Ultravioleta Visible.

Con la finalidad de identificar si existía alguna posible formación de ZnNPs, las muestras se analizaron por UV-Vis utilizando como blanco el extracto de Aloe Vera que se utilizó durante la síntesis, por lo que, en el comparativo, el extracto se muestra como plano en comparación con los otros espectros. A partir de la gráfica 36 se pueden apreciar dos ligeras crestas alrededor de 390 nm para la metodología B y alrededor de 420 nm para C, lo que podría sugerir una posible formación de nanopartículas de óxido de zinc (ZnNPs), mientras que los tres espectros coinciden con crestas formadas alrededor de 290 nm en orden descendente B, A y C. A partir de estos resultados se optó por continuar caracterizando las muestras.

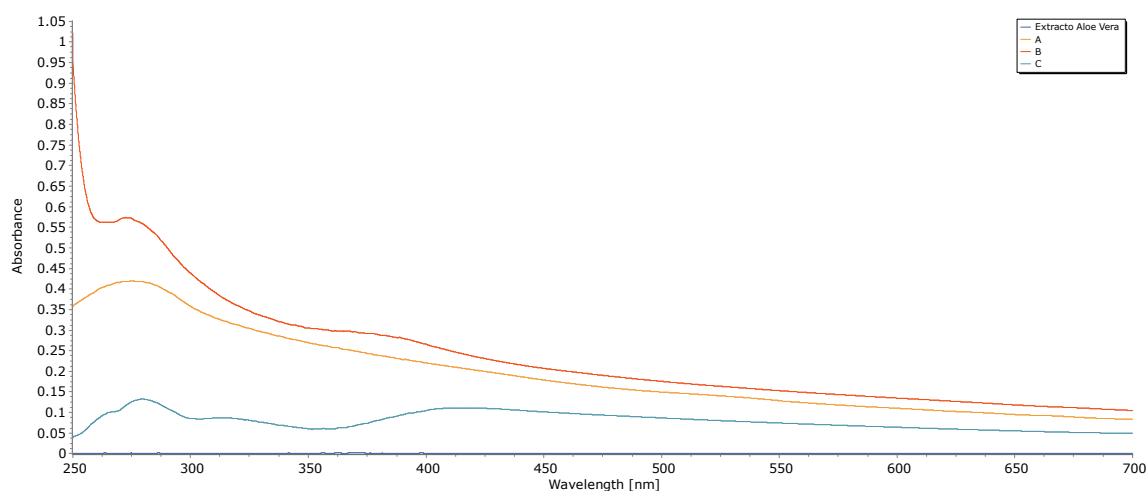


Figura 44. Comparativo de espectros UV-Vis de extracto de Aloe Vera al 10% con metodologías A, B y C.

Además, durante la etapa de estabilización del extracto, se buscó caracterizar la interacción del agente reductor con el extracto y el precursor durante la síntesis, por lo que se obtuvieron los espectros de absorbancia en UV-Vis para ácido ascórbico (figura 45), benzoato de sodio (figura 46) y ácido cítrico (figura 47). Donde se puede apreciar cómo se forman crestas significativas en el caso del ácido ascórbico alrededor de 260 nm y en las muestras de benzoato de sodio alrededor de 220 nm, mientras los picos en 260 nm pueden interpretarse como por parte de

la parte orgánica. En contraste, en el caso del ácido cítrico no se logra apreciar ninguna cresta significativa que pueda indicar la formación de ZnNPs.

A partir de estos resultados en conjunto con los de estabilidad, se logró definir una ruta de síntesis con ZnNO_3 como precursor y benzoato de sodio como estabilizante debido a que la posible formación de nanopartículas observada con ácido ascórbico también presenta un menor tiempo de vida útil y a su vez el ácido cítrico que logra estabilizar el extracto no logra la formación de nanopartículas.

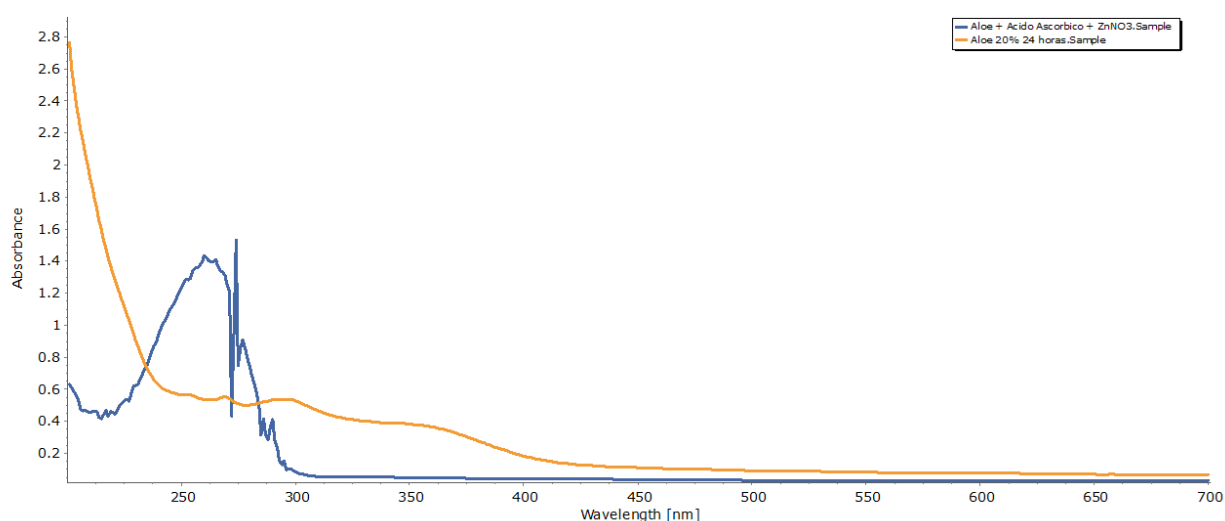


Figura 45. Espectro UV-Vis de extracto de Aloe Vera al 10% con 0.1% de ácido ascórbico y ZnNO_3 3mM.

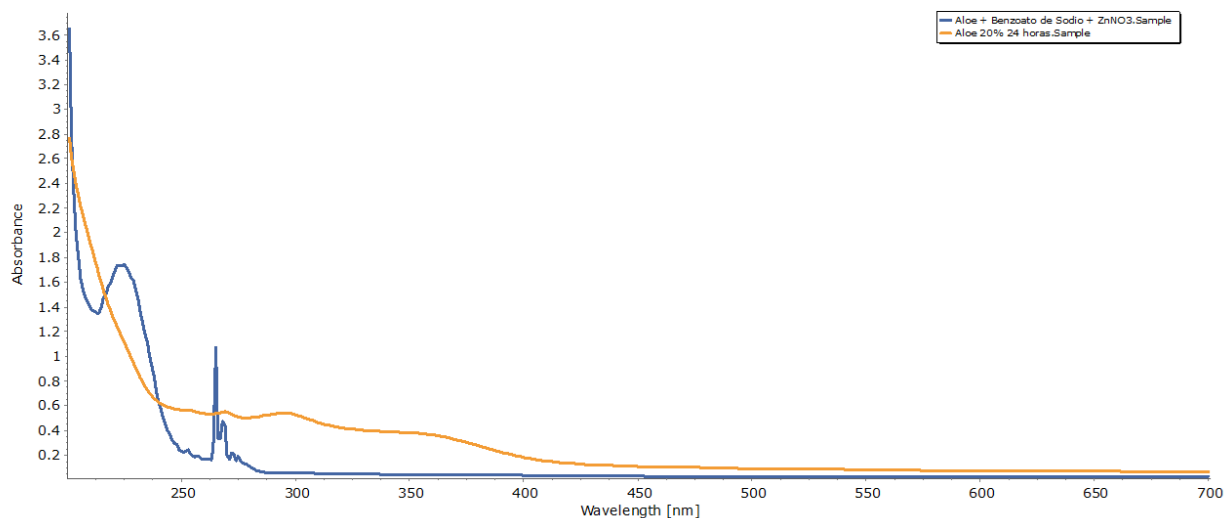


Figura 46. Espectro UV-Vis de extracto de Aloe Vera al 10% con 0.1% de benzoato de sodio y ZnNO_3 3mM.

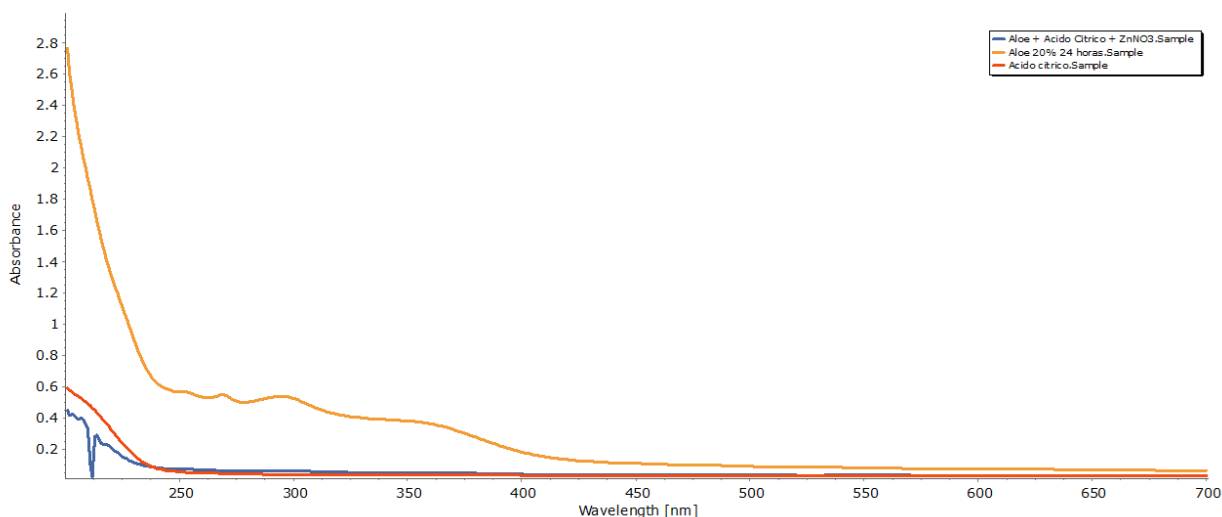


Figura 47. Espectro UV-Vis de extracto de Aloe Vera al 10% con 0.1% de ácido cítrico y ZnNO_3 3mM.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En las figuras 49, 50 y 51, pueden apreciarse los espectros IR obtenidos de las pruebas A, B y C respectivamente, donde las síntesis A y C, muestra un compartimiento muy similar al del aloe vera sin precursor, a excepción por el valle de la región de $3,500$ a $3,000\text{ cm}^{-1}$ que se presenta más pronunciado en A y en C que presenta tres picos dentro del valle a $3,339.8\text{ cm}^{-1}$, $3,223.4\text{ cm}^{-1}$ y a $3,023.4\text{ cm}^{-1}$, que puede deberse por más presencia de grupos OH o presencia de compuestos fenólicos respectivamente, así como la desaparición del pico de 890 cm^{-1} referente a los alquenos en ambos casos. En el espectro C se aprecia el pico de $1,639\text{ cm}^{-1}$ que en conjunto con el valle de los $3,500$ a $3,000\text{ cm}^{-1}$ puede ser referente al contenido acuoso de la muestra [80,81,199,200].

Además, se aprecia una reducción significativa del contenido de amidas secundarias a $1,566.2\text{ cm}^{-1}$ en el espectro C, que podría interpretarse como parte de su función quelante, por último, presenta un incremento de intensidad en el pico de $1,405.2\text{ cm}^{-1}$ referente a las vibraciones del doble enlace en anillos aromáticos,

lo que puede deberse en mayor medida a la diferencia de concentraciones de extracto entre la muestra A y C [80,81,199,200].

Mientras que el espectro B, muestra un valle de $3,700\text{ cm}^{-1}$ a $3,300\text{ cm}^{-1}$ representativo de los grupos OH, intensos picos a $2,922\text{ cm}^{-1}$ característicos de vibraciones simétricas y asimétricas de CH_2 , manteniendo la región de picos alrededor de $2,500\text{ cm}^{-1}$ referente a las aminas primarias del aloe vera, mientras que se aprecia un decremento en la intensidad de los picos de $1,736\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los grupos carbonilos tanto en tween 80 como en el extracto, que puede deberse debido a la generación de puentes de hidrógeno con las nanopartículas, formando un recubrimiento de aloe a partir de las micelas generadas por el surfactante. Los picos de $1,639\text{ cm}^{-1}$ y $1,563.6\text{ cm}^{-1}$ pueden deberse al estrechamiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ en la cadena del tween 80, a su vez, los picos en $1,449$ y $1,413\text{ cm}^{-1}$ son característicos de vibraciones de doblamiento simétricas y asimétricas de grupos $-\text{CH}_3$. Por último, el pico formado a los $1,096.1\text{ cm}^{-1}$ puede deberse a la oxidación de grupos carbonilos durante la reducción del zinc monovalente [201–203].

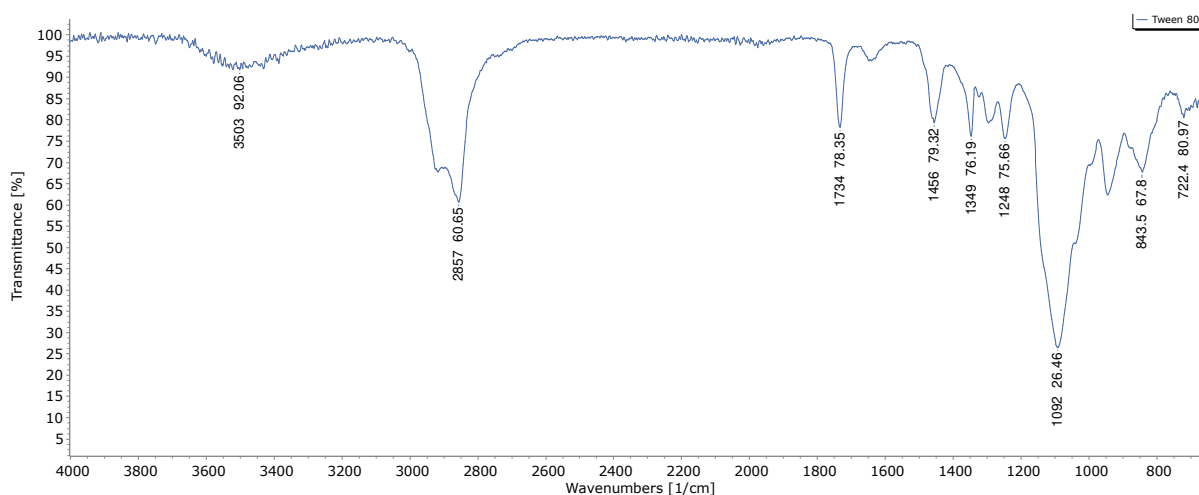


Figura 48. Espectro IR de Tween 80.

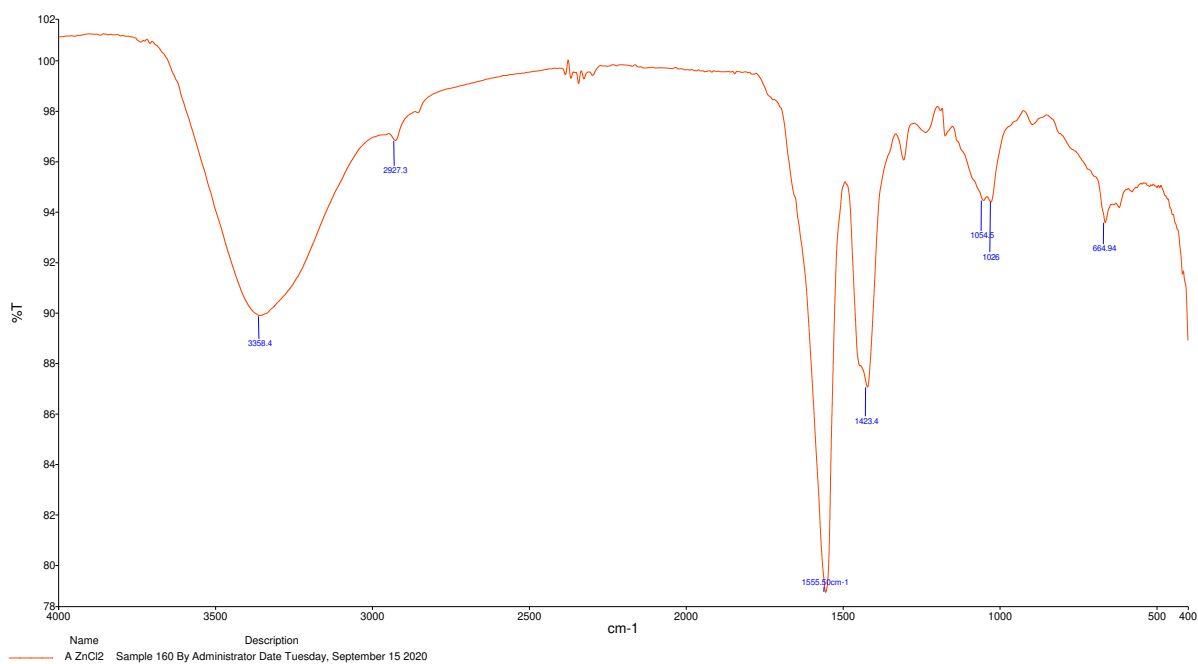


Figura 49. Espectro IR de la síntesis A.

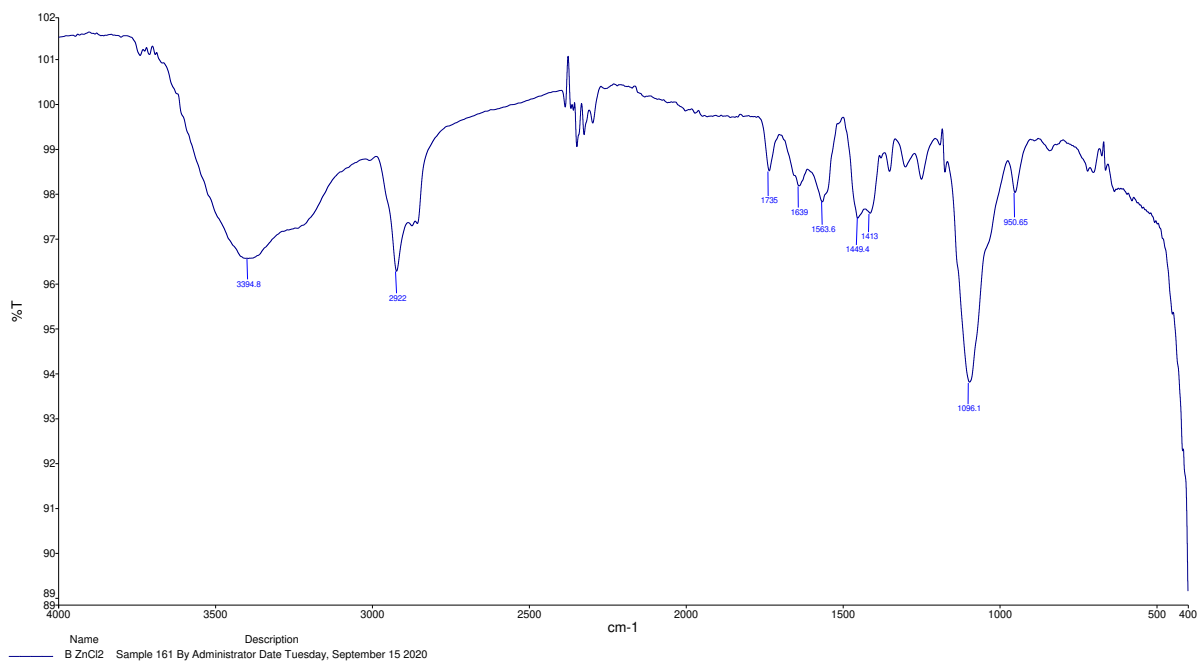


Figura 50. Espectro IR de la síntesis B.

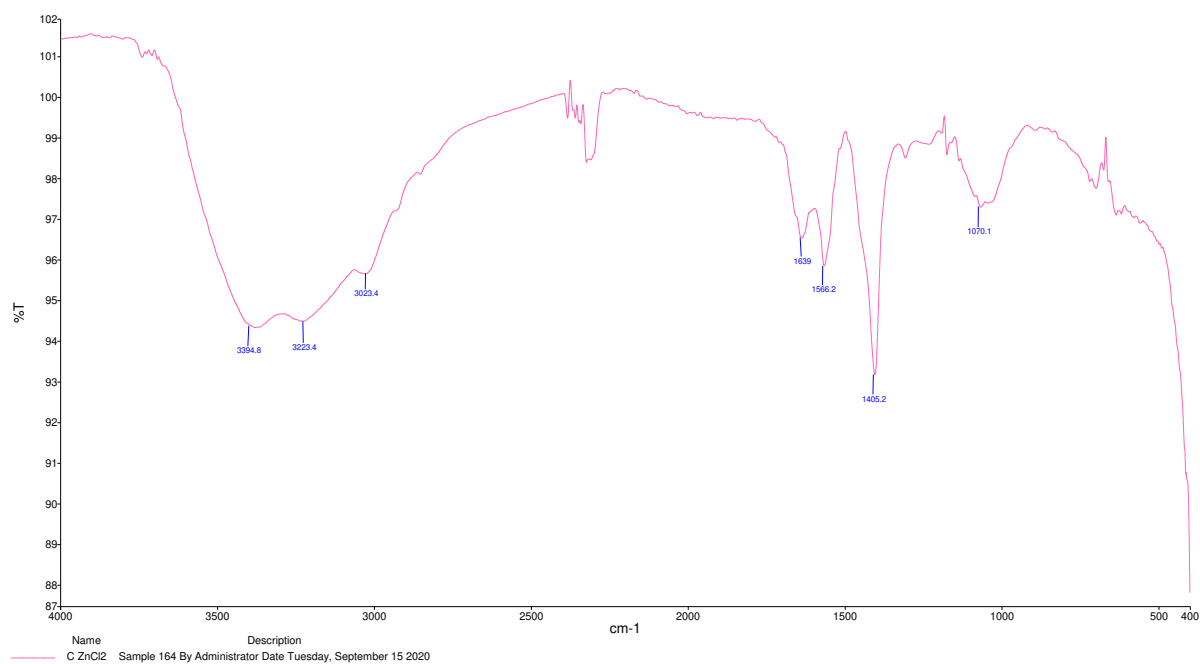


Figura 51. Espectro IR de la síntesis C.

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

A partir de los resultados de DLS en conjunto con los resultados de estabilidad, UV-Vis y FTIR se logró definir una ruta de síntesis para las ZnNP por fitoquímicos a partir de ZnCl_2 y ZnNO_3 . Las metodologías A y C obtuvieron tamaños de hasta 10 μm con una baja monodispersión, al presentar poblaciones de 5.23 μm (70%), 255.8 (21.3%) y 86.4 nm (8.5 %) en el caso de A y 12.02 nm (70.4%), 479 nm (15%) y 3.38 μm (11.6 %) en el caso de C con potencial zeta de -200 mV y 3.6 mV respectivamente. Por otra parte, en el caso B, se encontró una mono dispersión del 100% de la población a 8.42 nm, que puede deberse a la combinación reductora de los fitoquímicos provenientes del aloe vera y de los grupos carbonilos del tween 80, así como a la formación de micelas a partir del tenso activo. Por lo que se concluyó en continuar trabajando con la metodología B.

Mientras que en el caso del ZnNO_3 con benzoato de sodio, se lograron obtener partículas de 8.92 nm con el 100% de su población gracias a la adición del benzoato, que además de estabilizar el extracto, logró agregar un efecto reductor del zinc monovalente al disminuir el tamaño de partícula de 850 nm en el caso de la solución de ZnNO_3 3 mM y de 16.12 nm en el caso de la solución del precursor con el extracto. Por lo que también se logró concluir con una ruta de síntesis a partir del ZnNO_3 como precursor estabilizado con benzoato de sodio.

Síntesis por electroquímica.

Para la síntesis electroquímica, se probaron varias concentraciones de Aloe Vera, desde de 50%, 20%, 10%, 5% y 1% con presencia y ausencia de electrolitos, así como voltajes y tiempos de polarización, mientras de monitoreaba el amperaje desde la fuente de poder. Comenzado por altas concentraciones del extracto de 50% y 20%, donde se presentaban aglomeraciones de diferentes tamaños de las fibras remanentes de aloe vera, lo que imposibilitaba la formación de una suspensión homogénea de nanopartículas, mientras que a bajas concentraciones de aloe vera (alrededor de 1%), el amperaje se mantenía cercano a 0.1 mA aún a

diferentes voltajes, desde 9 V hasta 20 V, por lo que se probaron concentraciones intermedias, a 5% y 10%, donde se lograron obtener mejores resultados.

En ambas concentraciones y en ausencia de electrolitos se obtuvieron suspensiones poco estables, presentando fermentaciones incluso una semana después de su síntesis, lo que se logró contrarrestar con la adición de una solución de NaCl al 1.7mM, que, al mejorar la conductividad del medio, logró incrementar la corriente a 0.04 A, además de conferir estabilidad las suspensiones, libres de precipitados y de fermentaciones, por lo que en las secciones de caracterización se discutirán los resultados en UV-Vis, DLS, SEM y EDS de las síntesis con NaCl 1.7mM por electroquímica. Donde se analizó principalmente la influencia del electrolito a diferentes concentraciones de aloe vera 1%, 5% y 10%, manteniendo 12 V como voltaje de polarización por 30 min y cambiando la polaridad cada 5 min (sin extracto), posteriormente se agregó el extracto, manteniendo la polaridad y los cambios de polarización cada 5 min por 15 min.

Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis).

Mediante los espectros UV-Vis se caracterizó la formación de crestas significativas que sugieran la obtención de nanopartículas. En la figura 52, se muestran tanto los espectros para Zn y Cu electroquímicos, donde se puede apreciar como en la parte magnificada de la figura, las muestras con extracto al 1% se comportan completamente planas en las regiones de 200-400 nm, mientras en las gráficas de Zn 2 y Zn 3 se puede apreciar como aumenta su absorbancia a partir de los 400 nm, lo cual es un efecto característico de las ZnNPs, incluso se observa como aumenta ligeramente la absorbancia conforme aumenta la concentración de Aloe Vera.

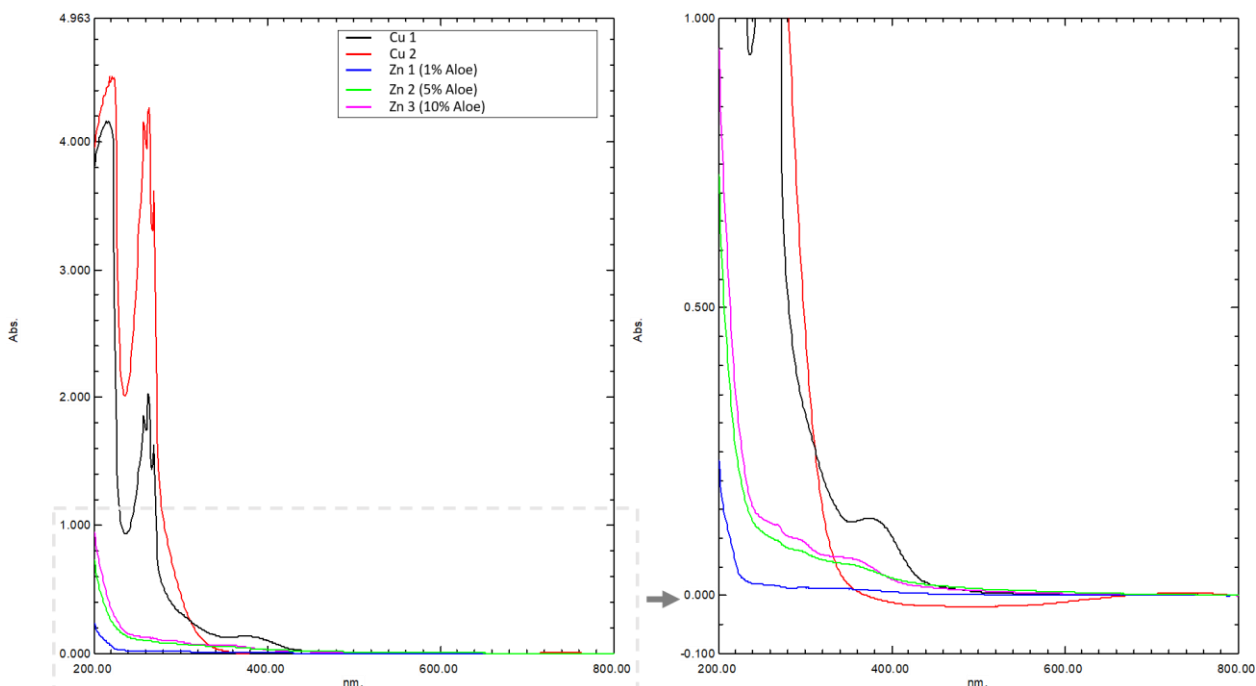


Figura 52. Espectro UV-Vis de Cu electroquímico (Cu 1), con Aloe Vera al 10% (Cu 2), comparado con síntesis de ZnNPs electroquímico con 1% de Aloe (Zn 1), 5% (Zn 2) y 10% (Zn 3).

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

A partir de los espectros de UV-Vis obtenidos, se decidió analizar las suspensiones obtenidas por DLS, donde se lograron apreciar las muestras con 5% y 10% de aloe vera. Las que a diferencia de las ZnNPs obtenidas a partir de ruta fitoquímica y precursores metálicos, presentan mayor tamaño, en el caso de las muestras con 5%, se encontraron 4 poblaciones, donde el 51.2% presenta un diámetro de 473 nm, el 27.8% de 37.9 nm, el 17.4% de 1.16 μm y el 3.6% de 2.88 μm con un potencial Zeta de -11.6 mV, mientras que las muestras con 10% de aloe presentan 3 poblaciones, donde su población principal del 90.8% presenta un diámetro de 433 nm, seguido del 4.7% con 2.1 μm y el 5.4% con 41.9 nm, con un potencial Zeta de -21.5 mV. Por lo que se consideró más favorable la síntesis electroquímica con 10% de aloe vera, tanto por su mayor mono dispersión como por su posible estabilidad de mantenerse en suspensión por el valor de su potencial Zeta.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

Se analizaron mediante SEM y EDS las muestras electroquímicas correspondientes a 1, 5 y 10% de aloe vera con electrolito, las cuales se muestran en las figuras 53, 54, y 55. Donde en la figura 53 correspondiente al 1% de aloe vera no se aprecia ningún crecimiento de nanopartículas, en cambio se aprecia la formación de una red, que puede deberse a fibras remanentes provenientes del extracto. En el caso de la figura 54 con 5% de aloe se puede apreciar la formación de clúster formado a partir de estructuras esféricas, esto puede apreciarse en la imagen SEM con magnitud de 15 kx.

A diferencia de las muestras con 1% y 5%, la muestra con 10% de aloe vera sugiere la formación de nanopartículas con tamaños desde 73.37 nm, 123.57 nm y 235.32 nm, lo que, en comparación con los resultados de DLS, puede sugerir su estabilización en forma de clúster por interacciones electrostáticas, mientras que de forma individual pueden presentar tamaños menores a los 433 nm sugeridos en el DLS. En general, los tres EDS, muestran un comportamiento similar de varios elementos presentes en la muestra, lo que puede deberse principalmente a la variedad de fitoquímicos presentes en el aloe vera.

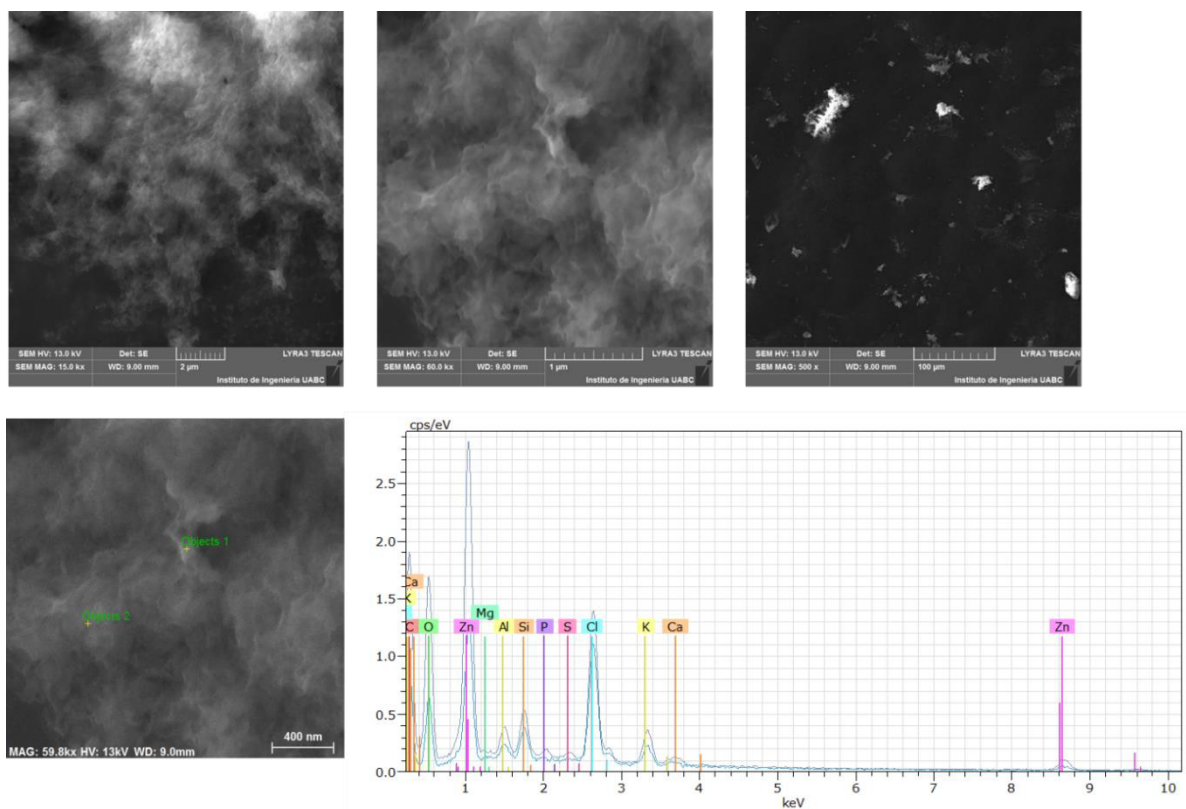


Figura 53. Imágenes SEM y EDS a 15 kx, 60 kx y 500 x de muestras electroquímicas con 1% de aloe vera.

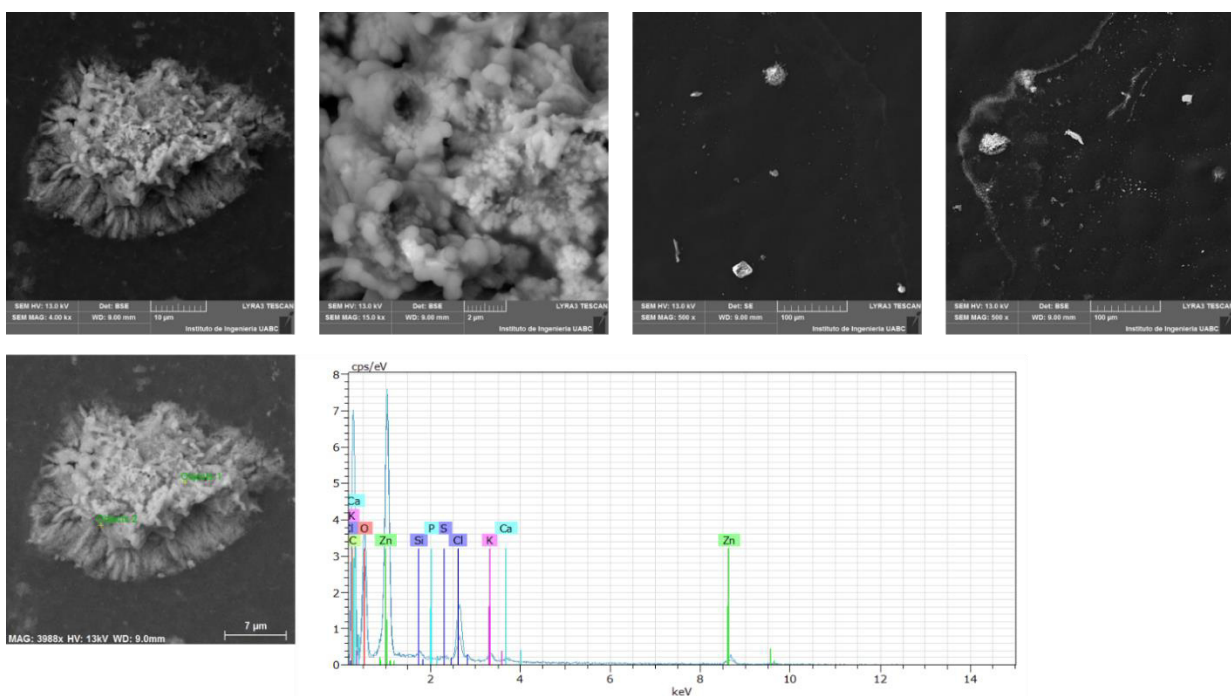


Figura 54. Imágenes SEM y EDS a 4kx, 15 kx y 500 x de muestras electroquímicas con 5% de aloe vera.

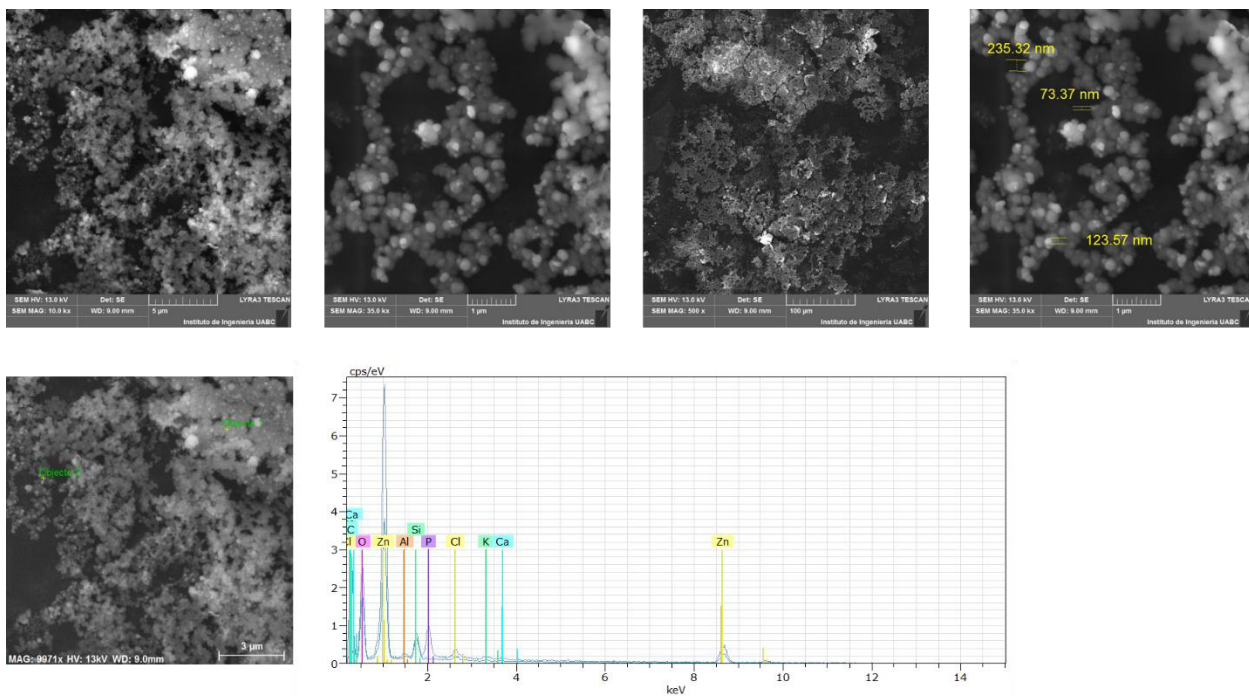


Figura 55. Imágenes SEM y EDS a 10 kx, 35 kx y 500 x de muestras electroquímicas con 10% de aloe vera.

15.1 Síntesis de nanopartículas de cobre.

Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis).

En ambas rutas de síntesis de lograron apreciar picos significativos mediante el análisis de UV-Vis (figura 52), alrededor de los 360-380 nm, lo que podría sugerir la formación de CuNPs en ambas rutas de reducción. A pesar de esto, la absorbancia de las CuNPs electroquímicas es claramente menor en dos unidades con respecto a la ruta por fitoquímicos. Por lo que se buscó proceder a analizar las suspensiones a partir de DLS pero el equipo no pudo delimitar el tamaño de partículas y por ende se procedió a su revisión en SEM y EDS.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía por energía de rayos X dispersa (EDS).

En las figuras 56 y 57 se muestra las imágenes SEM y EDS de las muestras de CuNPs por método electroquímico y CuNPs a partir de extracto de aloe vera, respectivamente. En la figura 56 correspondiente al grupo electroquímica se puede apreciar la formación de varios clústeres de alrededor de 20 μm , mientras que a mayores magnificaciones se puede apreciar la formación de partículas desde 67.58 nm, 163.31 nm y 371.68 nm. Por otro lado, en el caso del uso de fitoquímicos como la ruta electroquímica (figura 57), a menores magnificaciones se aprecia una menor formación de clústeres, que podría interpretarse como zonas de mayores concentraciones de nanopartículas y a 24 kx se logran apreciar partículas de 298.47 nm, 180.21 nm y 48.84 nm. Para ambos casos, la presencia de nanopartículas coincide con las crestas observadas en UV-Vis.

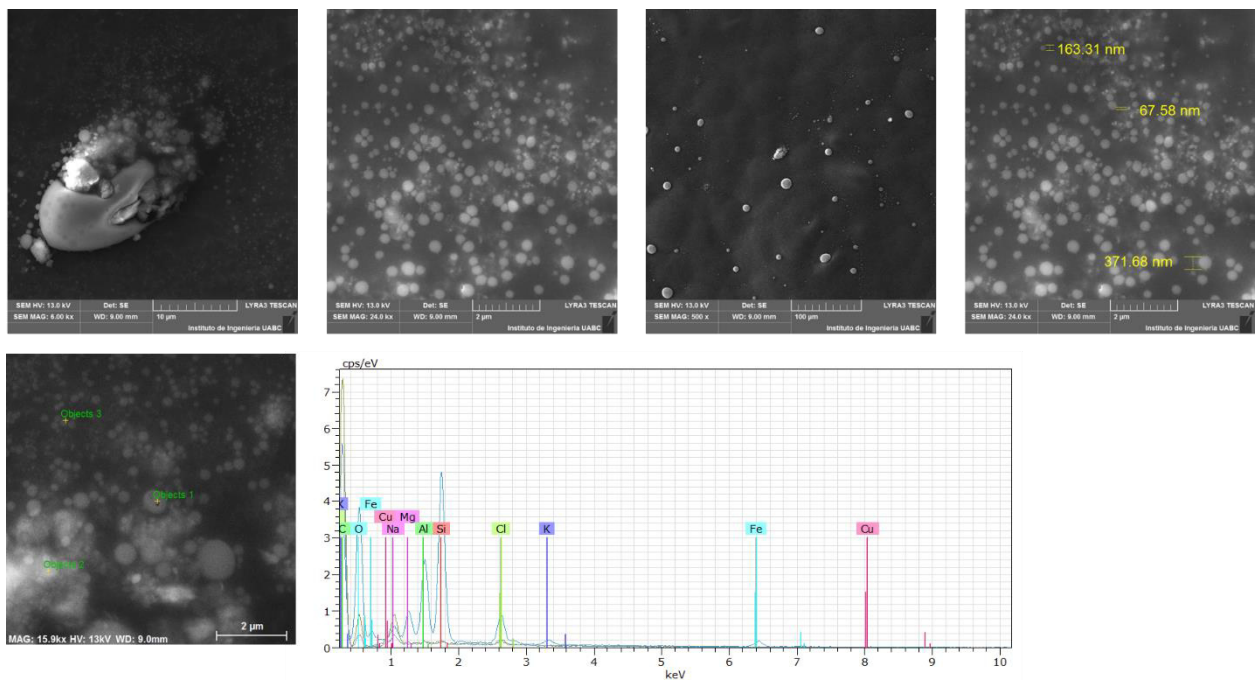


Figura 56. Imágenes SEM y EDS a 6 kx, 24 kx y 500 x de muestras de Cu electroquímico.

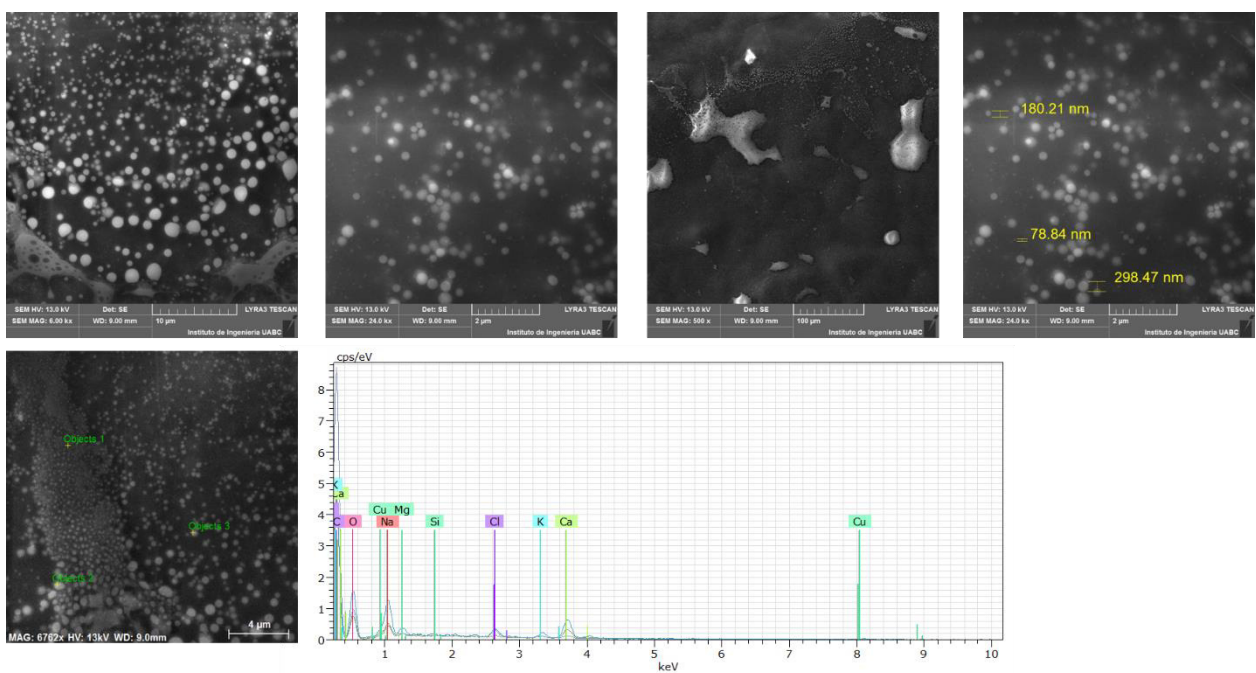


Figura 57. Imágenes SEM y EDS a 6 kx, 24 kx y 500 x de muestras de Cu electroquímico con 10% de aloe vera.

16.1 Funcionalización de nanopartículas con efecto hidrofóbico.

Evaluación de tensión interfacial mediante ángulos de contacto estáticos.

En primera instancia, se caracterizaron los ángulos de contacto estático de textiles tratados con las nanoestructuras de la etapa 1 depositando 1 alícuota de agua de 5 μ l sobre la superficie de los textiles, donde todas las muestras presentaron completa absorción de la alícuota. Por lo que se comenzó a trabajar en su funcionalización con la finalidad de inducir hidrofobicidad en superficies a tratar. Dentro de esta etapa, se buscaron dos objetivos principales, funcionalizar nanoestructuras en una suspensión estable e inducir un efecto hidrofóbico en textiles.

Por lo en los ensayos se partió agregando diversos reductores de tensión superficial tales como cera de abeja, ácido esteárico, alcohol cetílico y ácido oleico. De los cuales, únicamente el ácido oleico mostro resultados favorables en cuanto a la estabilidad de una suspensión. En el caso de la cera de abeja, se probó incorporándola a partir de su punto de fusión en concentraciones de 1% p/p, mientras que en el caso del ácido esteárico, alcohol cetílico y ácido oleico se partió de su dispersión en etanol para su posterior incorporación en la suspensión de nanopartículas en una concentración final de 1% p/p. En los 4 casos se aplicó un reflujo a 105°C por 30 min posterior a la adición del agente reductor de tensión a la suspensión de nanopartículas, de los cuales la cera de abeja y el alcohol cetílico mostraron una separación de fases, mientras que el ácido esteárico formo una masa con apariencia jabonosa. En contraste, el ácido oleico se logró incorporar a la suspensión de nanopartículas de forma homogénea, mostrando una suspensión transparente y sin presencia de precipitados o formación de dos fases.

Ángulos de contacto estático.

Para el estudio de ángulos de contacto, se partió de la caracterización del textil control o blanco (figura 58), se muestra un ángulo de contacto igual o mayor a 180°, indicando una completa absorción de la alícuota por el textil, lo que refleja el comportamiento hidrofílico de la muestra. También se caracterizaron las suspensiones aplicadas mediante inmersión por 20 segundos con agitación

moderada, seguido de su secado en temperatura ambiente por 12 horas a 24 horas. La primera etapa de caracterización por ángulos de contacto se realizó con apoyo de una cámara de celular con un lente “MACRO” adaptado al lente de la cámara para el posterior procesamiento de imágenes en el programa Image J.

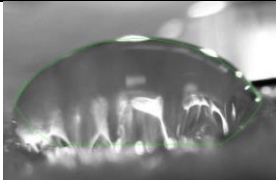
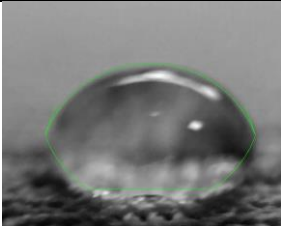
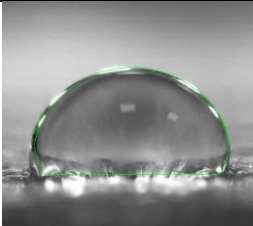
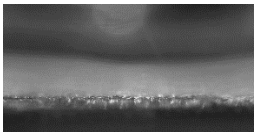
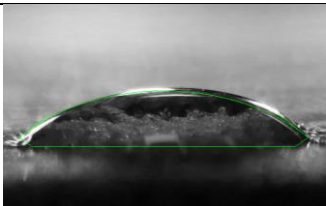
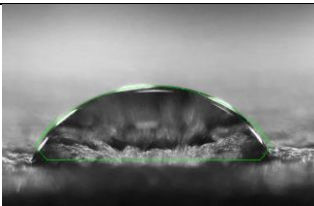
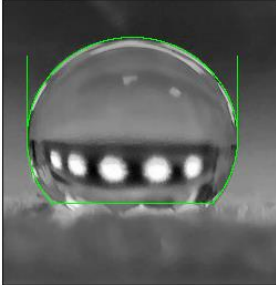
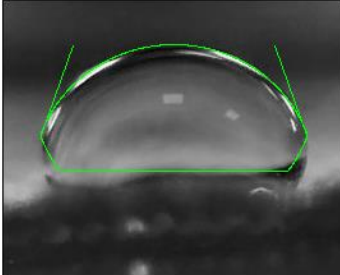
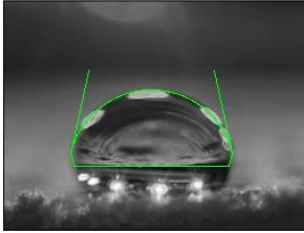
A partir de los resultados mostrados en la tabla 5, se puede apreciar la como a después de la incorporación de nanoestructuras con ácido oleico y HM 4072, comienza una evolución significativa los ángulos de contacto en las nanopartículas de Zn, Ti y Si. Las nanopartículas de silicio modificadas mostraron mejores resultados en contraste con las nanoestructuras de titanio y zinc con ángulos de contacto de 90.62° , 77.61° y 70.46° respectivamente. Además, las alícuotas depositadas sobre los textiles tratados con nanoestructuras y HM 4072 u OLE de forma individual, no mostraron estabilidad por tiempos prolongados (ej. 1 min) como en el caso de las nanoestructuras modificadas.

A partir de los resultados obtenidos, se logró la conclusión de mantener las SiNPs como las nanoestructuras principales de los recubrimientos, por lo que las SiNPs modificadas (SiNPs-CH₃), se caracterizaron por DLS, FTIR, SEM y EDS, como se muestra en las siguientes secciones. Además, se buscó su estudio tanto en otro tipo de superficies, como por diferentes métodos de aplicación, por lo que se exploró su aplicación en toallas absorbentes de la marca Scott®, aplicados por inmersión y por aspersion.

Figura 58. Ángulo de contacto de textil sin tratamiento.



Tabla 5. Comparativo de ángulos de contacto obtenidos.

n	SiNPs	ZnNPs	TiNPs
Blanco			
CA (°)	≥180°		
OLE-HM 4072			
CA (°)	≥180°		
NPs-OLE			
CA (°)	60.84°	70.15°	78.32°
NPs-HM 4072			
CA (°)	≥180°	38.55°	53.01°
NPs OLE HM 4072			
CA (°)	90.62°	70.46°	77.61°

Para estas pruebas, se determinaron ángulos de contacto estáticos mediante deposición de una alícuota de agua sobre la superficie de dos muestras, un textil sintético y una toalla absorbente de origen comercial. Para la medición, se caracterizaron las muestras control y las muestras tratadas con nanopartículas funcionalizadas (Si-CH₃) aplicadas por dos métodos distintos, inmersión (dip coating) y por aspersión (spray coating) depositando una alícuota de agua de 5 µl por 10 s con ayuda de un tensiómetro ATTESION THETA ONE a 25°C (Instituto de

Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, Baja California, México).

A partir de las figuras 59 y 60, se puede observar como las muestras control muestran un comportamiento completamente hidrofílico, que incluso se podría considerar como superhidrofílico, mientras que en las muestras tratadas se desarrolla cierta hidrofobicidad. En las imágenes superiores se encuentran el análisis de gota para las muestras por aspersión, donde en el papel absorbente se presenta un ángulo de contacto mayor a 50° y en el textil sintético una completa repelencia, que, en contraste con las muestras por inmersión, las segundas muestran una mejor repelencia al ilustrar ángulos de contacto cercanos a los 100°C tanto para el textil sintético como para el papel absorbente.

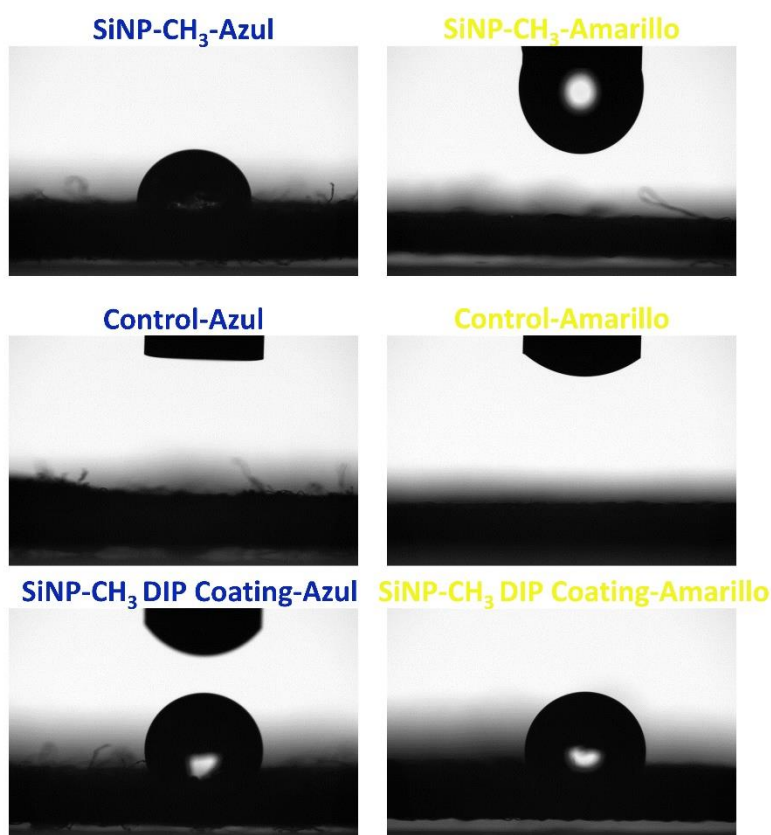


Figura 59. Medición de ángulos de contacto en orden descendente de: muestras tratadas por aspersión, muestras control y tratadas por inmersión.

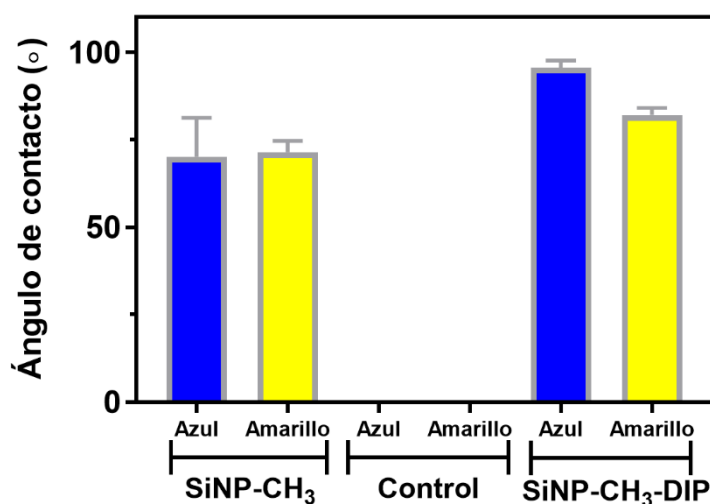


Figura 60. Medición de ángulos de contacto de izquierda a derecha de: muestras tratadas por aspersión, muestras control y tratadas por inmersión.

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

Se analizaron por DLS las SiNPS modificadas con la finalidad de conocer sus cambios en cuanto radio hidrodinámico y potencial zeta conforme sus modificaciones. En la tabla 6, se pueden apreciar los resultados de DLS, donde se muestra un cambio de polaridad en el potencial zeta de las nanopartículas, desde -200 mV en las SiNPs sin modificar, hasta 61 mV en el caso de las nanopartículas solamente con modificación de HM 4072. Además, al modificarse, las nanopartículas incrementan su diámetro, donde en los tres casos se observó una monodispersión en suspensión, presentando mayores tamaños en presencia únicamente de HM 4072, seguido de ácido oleico y con un diámetro de 43.12 nm en el caso de las nanopartículas modificadas y suspendidas en medio acuoso.

Tabla 6. Resultados DLS de nanopartículas de silicio sin modificar y con modificaciones.

Parámetro. Nanoestructura.	D ₁ (nm)	D ₁ (%)	D ₂ (nm)	D ₂ (%)	ξ (mV)
SiNPs	14.59	23.3	4.01	76.7	-200
SiNPs – OLE	138.44	100	--	---	36.7
SiNPs – HM 4072	256.3	100	--	--	61
SiNPs – CH ₃	43.12	100	--	--	35.7

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Se caracterizaron los agentes modificadores como ácido oleico (OLE) y el compuesto HM 4072, así como las partículas obtenidas. En el espectro IR del OLE (figura 61) se muestran sus picos característicos a 2923 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones simétricas de los enlaces C-H, mientras que a 1706 cm^{-1} se muestra el estrechamiento específico del doble enlace C=O, los picos a 1412 y 1283 cm^{-1} corresponden a vibraciones por doblamiento de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$, los picos en 2678 y 932.8 cm^{-1} de flexiones fuera de plano de los grupos -OH correspondiente al grupo carboxilo. Por último, el pico en 721.5 cm^{-1} corresponde a vibraciones de balanceo en plano de $-\text{CH}_2-$ [204–206].

En la figura 62 se muestra el espectro IR de HM 4072, que a 3337 cm^{-1} muestra un amplio valle característico del estrechamiento de $-\text{NH}$ y $-\text{NH}_3$, los picos en 2922 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} , 1466 cm^{-1} correspondientes al estrechamiento de los enlaces C-H, el pico de 1119 cm^{-1} (recorrido) de deformación simétrica de enlaces Si-C de posibles grupos Si-CH_3 , mientras que los intensos picos de 1081 cm^{-1} y 1032 cm^{-1} son característicos de los enlaces Si-O-C en los alcoxisilcanos (por sus grupos metoxilo) y posibles enlaces intermoleculares Si-O-Si respectivamente, el ligero pico de 911.3 cm^{-1} correspondiente a la absorción del grupo silanol (Si-OH) que puede indicar una pequeña hidrólisis de las moléculas de HM 4072, mientras que los picos de 818.6 cm^{-1} , 756.6 cm^{-1} y 653.6 cm^{-1} pueden deberse a vibraciones de doblamiento de enlaces Si-C y C-H respectivamente [195,198,207–214].

También se analizaron las muestras de tela sintética y de papel absorbente (T1 y T2 respectivamente) sin y con modificación, sus espectros se muestran en las figuras 63 y 64 respectivamente. Ambas muestras presentan un comportamiento similar, donde el T2 muestra el valle del HM 4072 referente al estrechamiento de -NH y $-NH_3$ a 3283 cm^{-1} , mientras que ambos T1 y T2 muestran los picos de vibraciones simétricas de enlaces C-H a 2917 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} para T1 y 2922 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} para T2 que presentan tanto OLE como HM 4072, también muestran el intenso pico de 1711 cm^{-1} (T1) y 1731 cm^{-1} (T2) referente al estrechamiento del doble enlace del C=O OLE, también se ve un incremento en la intensidad de estrechamiento de enlaces C-H esto se aprecia a 1407 cm^{-1} y 1338 cm^{-1} para T1 y en 1371 cm^{-1} para T2, mientras que su doblamiento se aprecia a 1241 cm^{-1} (T1) y 1235 cm^{-1} (T2), además ambos textiles presentan vibraciones de enlaces Si-O-Si a 1096 cm^{-1} (T1) y 1019 cm^{-1} (T2), pero únicamente T1 muestra fuertes picos en 1016 cm^{-1} , 871.5 cm^{-1} y 722.1 cm^{-1} que pueden ser por vibraciones Si-O-C, Si-C y C-H respectivamente [195,198,204–214].

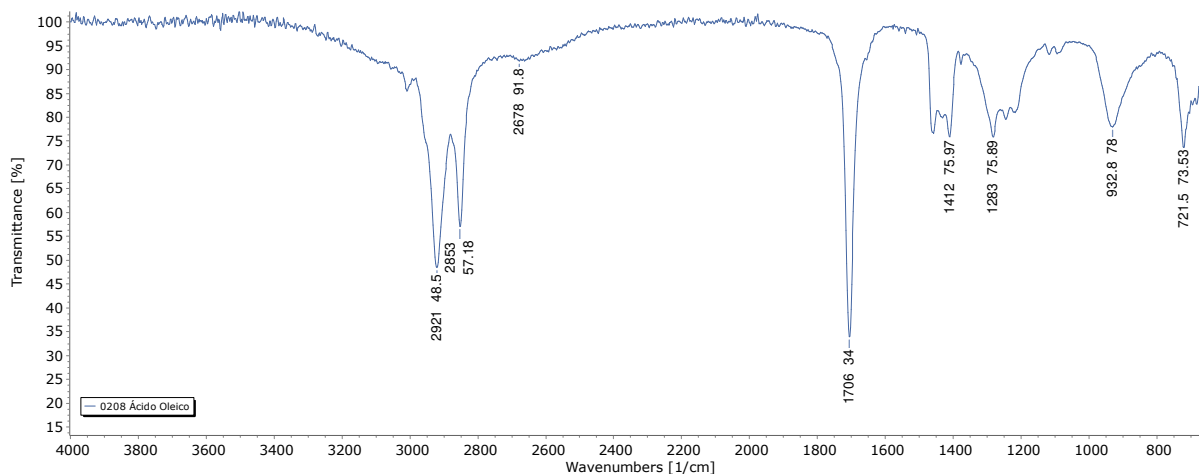
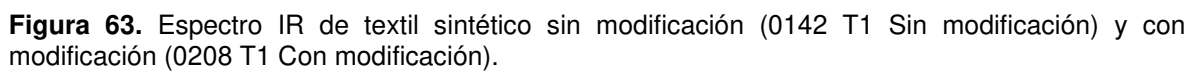
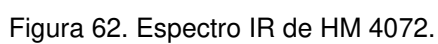


Figura 61. Espectro IR del ácido oleico.



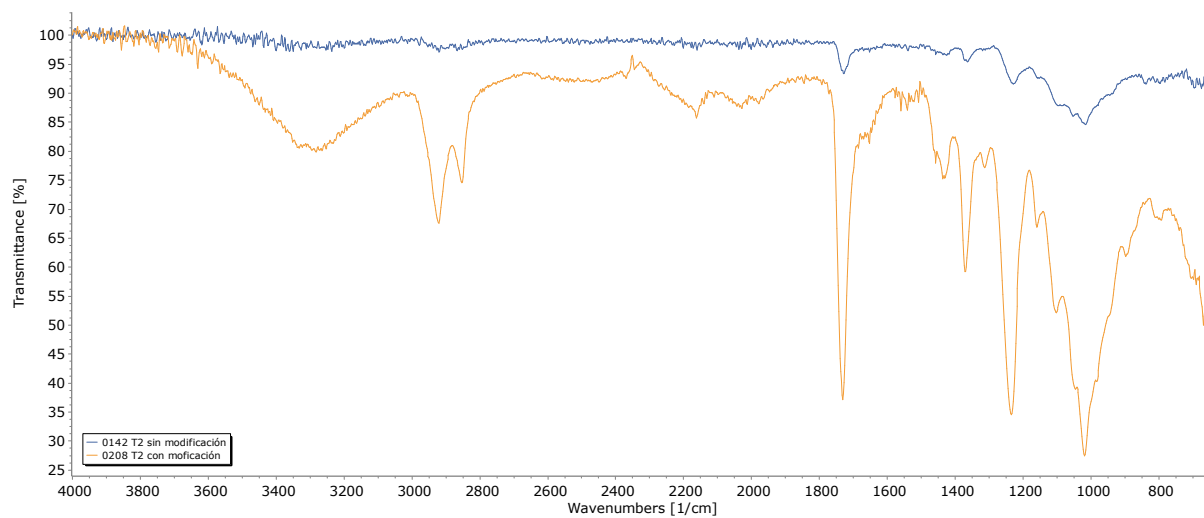


Figura 64. Espectro IR de papel absorbente sin modificación (0142 T2 Sin modificación) y con modificación (0208 T2 Con modificación).

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía por energía de rayos X dispersa (EDS).

Mediante SEM y EDS se analizaron las muestras con y sin recubrimiento a base de Si-CH₃, además, se analizaron muestras tratados con recubrimiento por inmersión por 30 segundos (Dip Coating) y por aspersión en ambos lados (Spray Coating), las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente por 2 horas y no se les aplicó ningún tratamiento previo o posterior a su aplicación. En la figura 65 y 66 se muestran las imágenes SEM y los EDS de las muestras sin modificación, mientras que en las figuras 68 y 68 corresponden a las muestras tratadas por aspersión y en las 69 y 70 por inmersión.

Se puede apreciar como a diferencia de la aplicación por inmersión, cuando el recubrimiento es aplicado por aspersión, este no se forma tan uniforme como por inmersión, por lo que en magnificaciones de x2,500 y x1,000 para el textil sintético y el papel absorbente respectivamente, se alcanzan a apreciar aglomeraciones de partículas que puede deberse por inicio de proceso de gelación, que puede estar relacionado con la humedad del aire y los electrolitos remanentes como sodio del metasilicato de sodio y iones cloruros de HM 4072. En contraste, las muestras con recubrimiento por inmersión mostraron un recubrimiento homogéneo en todas las magnitudes observadas.

Además, mediante los EDS se puede observar como las muestras blanco o sin tratamiento únicamente presentan elementos de carbono y oxígeno, mientras que las muestras tratadas confirman la presencia de las nanopartículas funcionalizadas con la alta concentración de silicio en la superficie de las muestras. Los EDS también muestran una mayor presencia de iones cloruro en las muestras tratadas por aspersión que de hecho coinciden con los puntos donde se observan los aglomerados, por lo que podríamos confirmar un proceso de gelación en la superficie del textil debido a los electrolitos remanentes, caso que se presentan en menor parte en las muestras tratadas por inmersión.

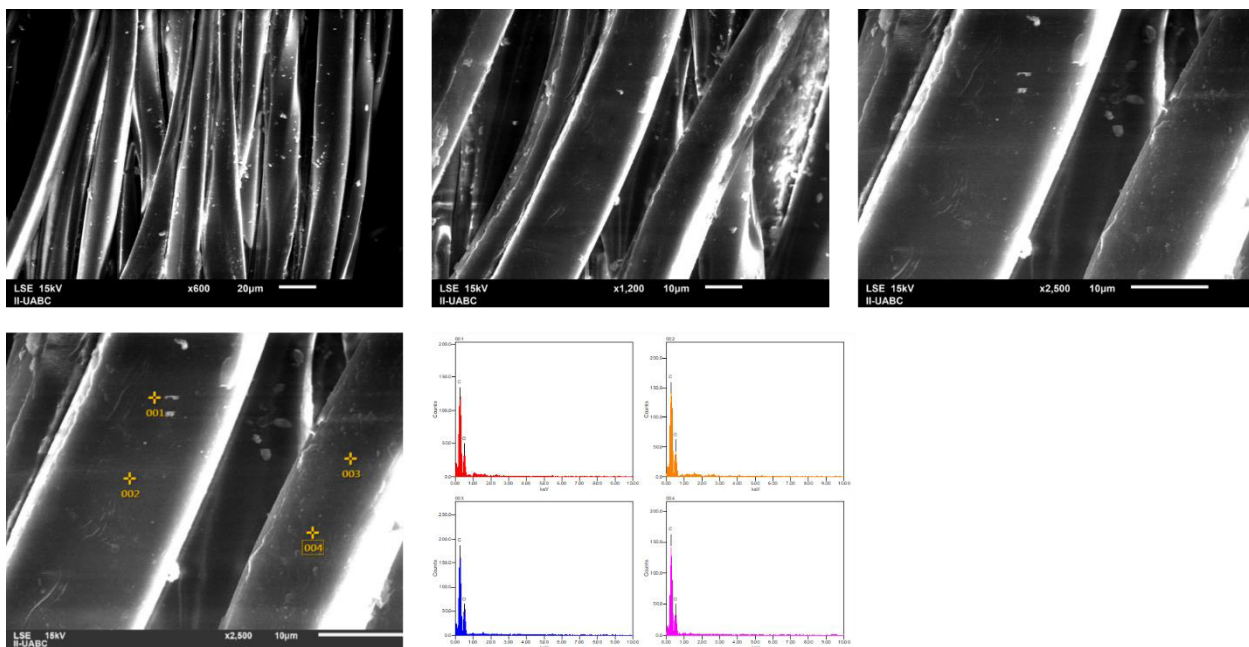


Figura 65. Imágenes SEM obtenidas del textil sintético sin modificar.

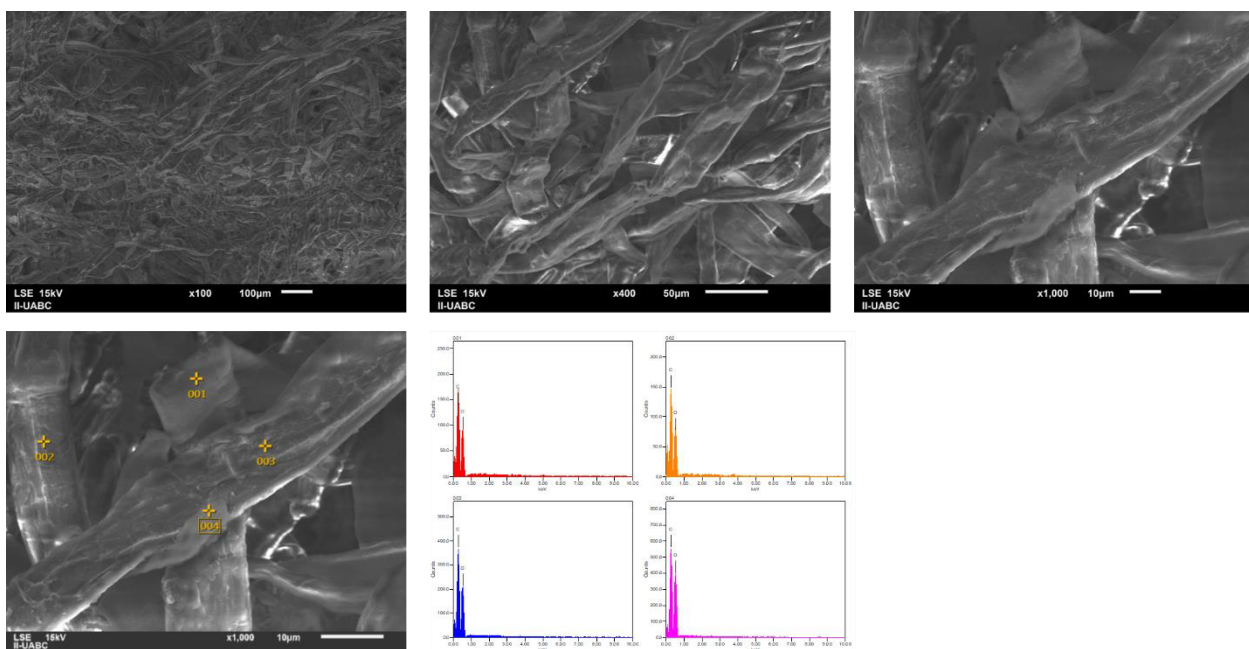


Figura 66. Imágenes SEM obtenidas del papel absorbente sin modificar.

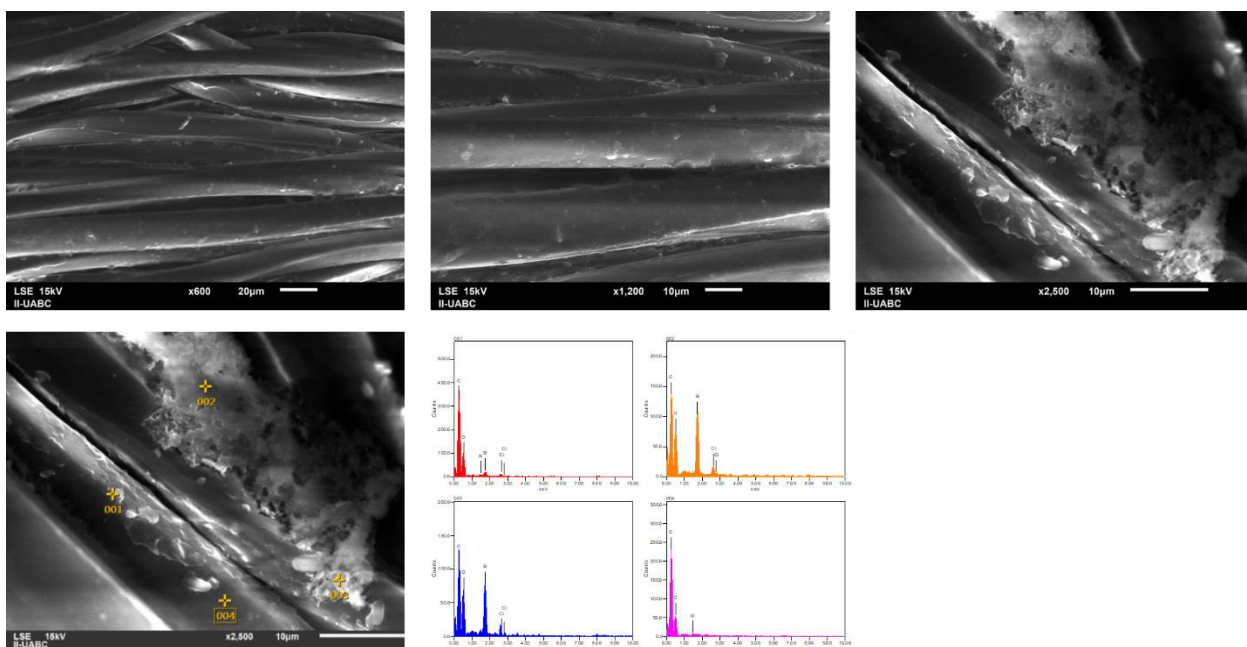


Figura 67. Imágenes SEM obtenidas de textil sintético recubierto por aspersión.

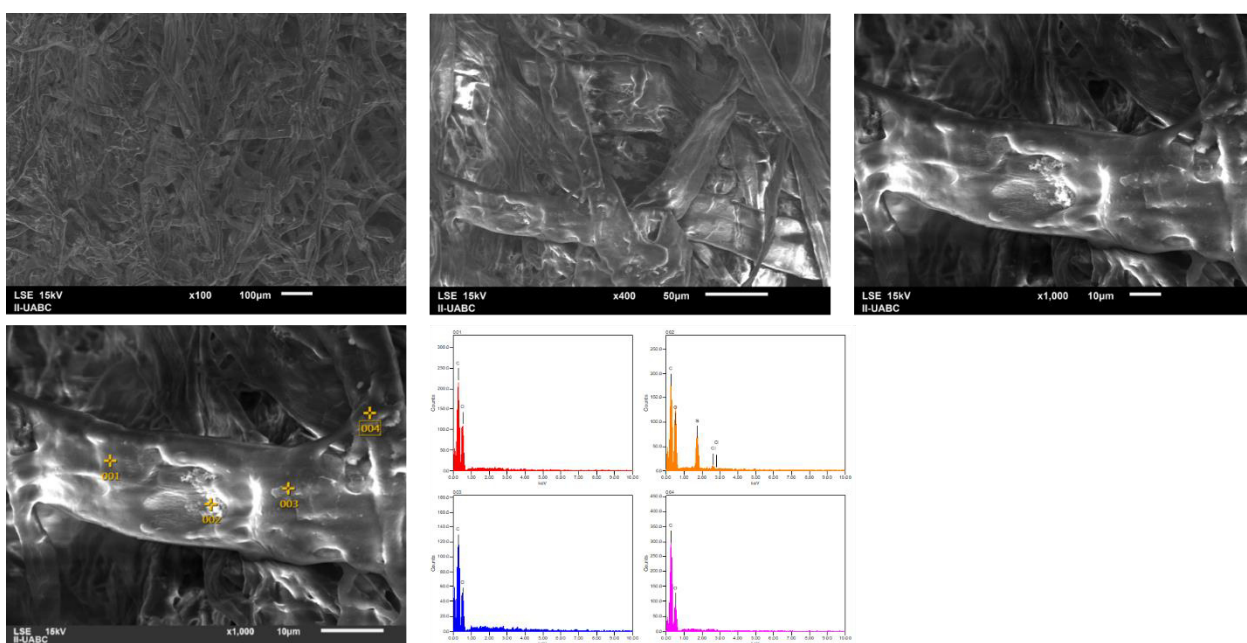


Figura 68. Imágenes SEM obtenidas de papel absorbente recubierto por aspersión.

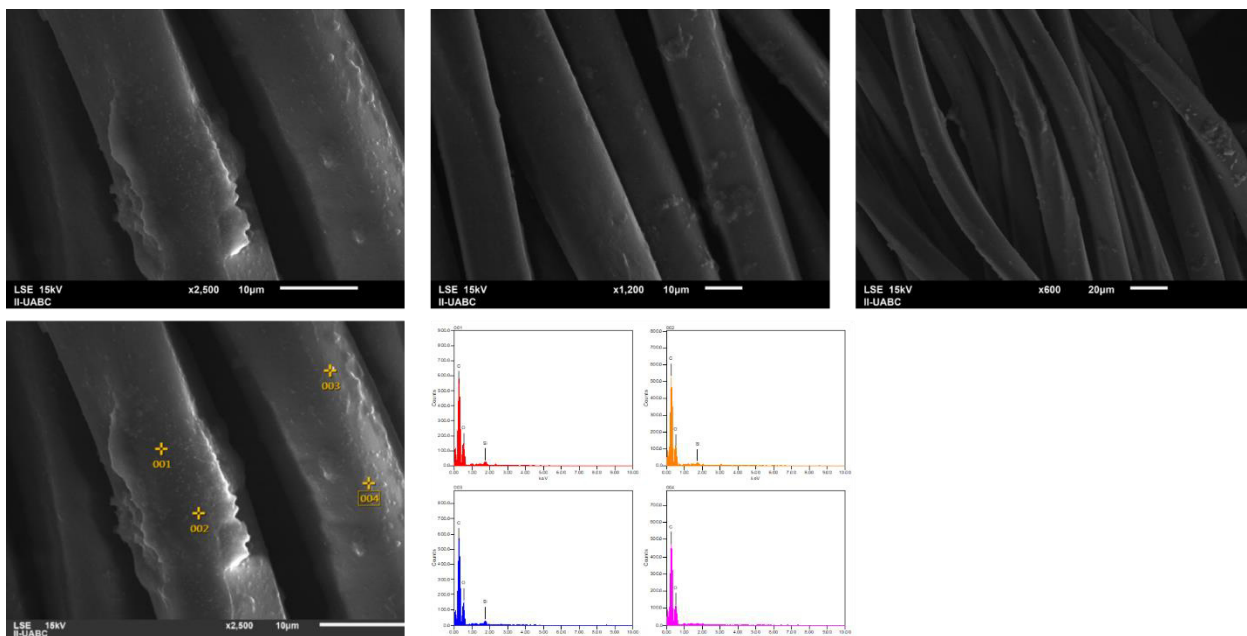


Figura 69. Imágenes SEM obtenidas de textil sintético recubierto por inmersión.

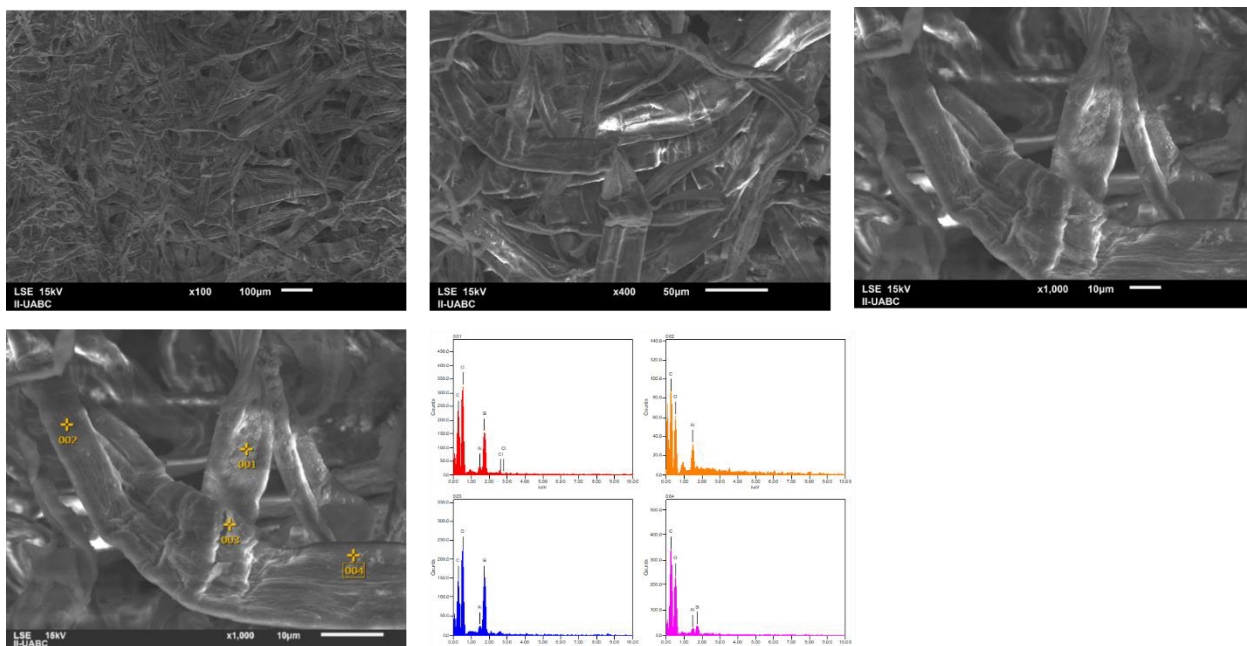


Figura 70. Imágenes SEM obtenidas de papel absorbente recubierto por inmersión.

17.1 Funcionalización de nanopartículas con efecto antimicrobial.

Antibiograma.

A partir de los resultados durante la etapa de funcionalización de nanopartículas, correspondiente a la segunda etapa del estudio, se procedió a funcionalizar las nanopartículas y nanoestructuras en busca de inducir un efecto antimicrobial. Para esto, se partió de un estudio de efectividad antimicrobial denominado antibiograma, donde se caracterizaron las nanoestructuras obtenidas de Si, Ti, Zn, así como las SiNPS-CH₃, para esto, se estudió su efecto tanto en suspensión como sobre su aplicación en el textil amarillo. Los resultados obtenidos contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* se muestran en la tabla 7.

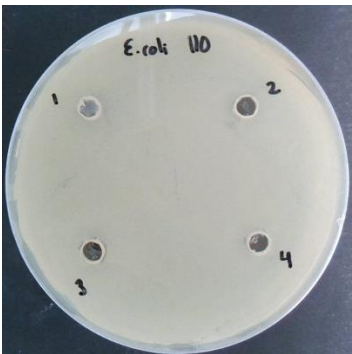
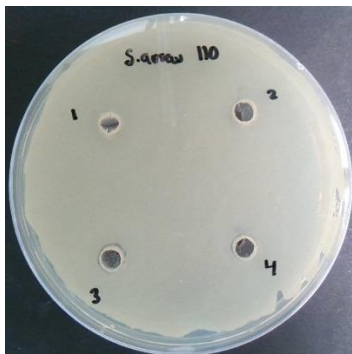
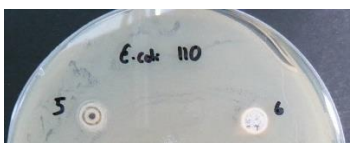
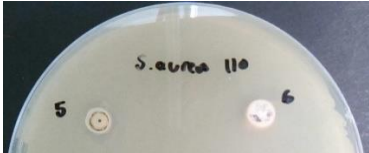
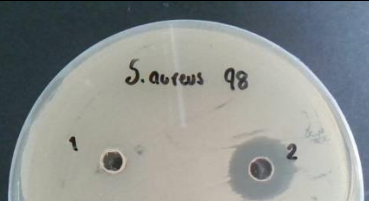
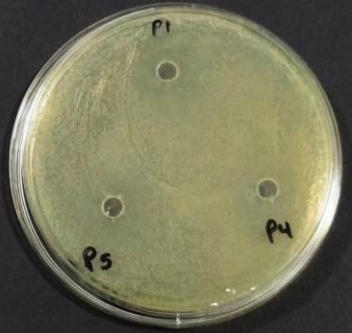
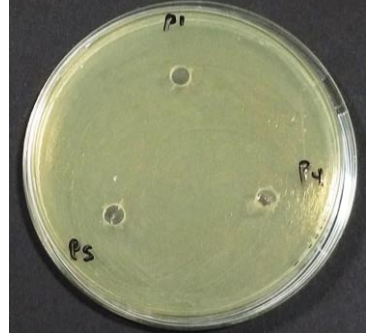
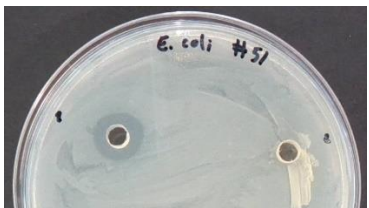
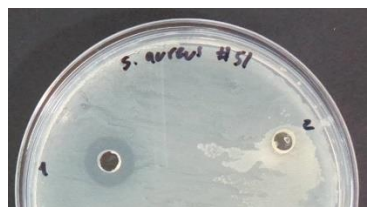
Comenzando con la caracterización en antibiograma, se identificó el nulo efecto antibacteriano de las SiNPs, TiNPs y SiNPS-CH₃, en cambio, las ZnNPs mostraron un halo de inhibición de 11 mm a las 24 horas y de 10 mm a las 48 horas contra *E. coli*. Mientras que contra *S. aureus* presentó un halo de 14 mm a las 24 horas y de 11 mm a las 48 horas, demostrando inhibición significativa ante el crecimiento de ambas bacterias.

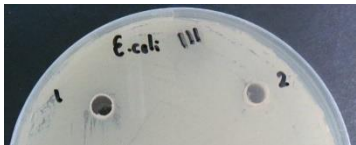
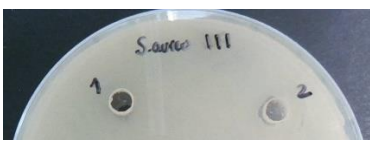
En conjunto, los resultados de antibiograma con ángulos de contacto estático de la sección, 16.1, se encontró que las SiNPs presentaban mayores CA, pero nulo efecto antimicrobial, en contraste, las ZnNPs demostraron actividad antimicrobial, pero bajos ángulos de contacto al inducir hidrofobicidad, mientras que las TiNPs no mostraron efectos positivos en ambas pruebas.

Debido a la posible incompatibilidad de comportamientos en las nanopartículas, por ejemplo, la formación de un recubrimiento hidrofóbico con actividad antimicrobial formulado a partir de la misma nanoestructura, se buscó funcionalizar el recubrimiento con nanopartículas con actividad antimicrobiana, por lo que se comenzó con la caracterización de efecto antimicrobial de nanoestructuras de cobre (Tabla 7). Los resultados indicaron que las CuNPs electroquímicas como fitoquímicos de aloe vera, demostraron inhibición baja, cercana a nula contra *E. coli* y *S. aureus*. Además, la funcionalización de las CuNPs con efecto hidrofóbico

mostró resultados negativos al presentar ángulos de contacto estáticos cercanos a los 180°.

Tabla 7. Caracterización de actividad antimicrobiana mediante antibiogramas frente *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Diámetro (D) en milímetros (mm).

ID	Muestra	<i>Escherichia coli</i>	D	<i>Staphylococcus aureus</i>	D
		Comportamiento		Comportamiento	
1	SiNPs		0		0
2	Ácido Oleico		0		0
3	SiNPs-CH ₃ en Agua destilada		0		0
4	Etanol		0		0
5	Ácido oleico		0		0
6	HM 4072		0		0
1	TiNPs		0		0
P1	Aloe + Zn electroquímico		0		0
P4	Aloe + Benzoato de sodio + Zinc		0		0
1	ZnNPs		11		12
2	Aloe 50		0		0

1	CuNPs – Electroquímica		0		0
2	CuNPs – Fitoquímica		0		0

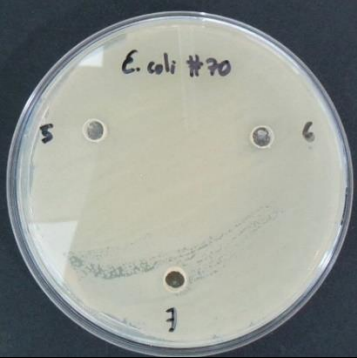
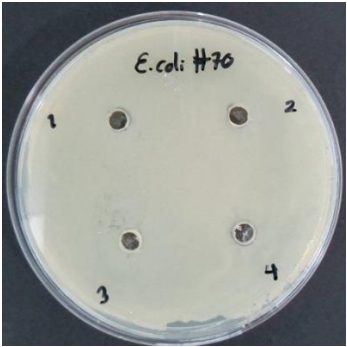
A partir de los resultados de inhibición y ángulos de contacto estático, se llegó a la conclusión de funcionalizar las nanoestructuras de sílice mediante deposición de iones metálicos con actividad antimicrobiana, tales como cationes de Zn, Cu y Ag, a partir de un ataque electrofílico. Para esto, se modificaron las SiNPs mediante la adición de las soluciones precursoras de los cationes tanto en forma individual, como en conjunto, tal como se describe en el procedimiento del apartado 10.1. A su vez, los nanocomplejos formados por Zn@SiNPs, Cu@SiNPs y Ag@SiNPs fueron modificados para inducir hidrofobicidad tal como se menciona en el procedimiento del apartado 10.1. A los nanocomplejos modificados se les identifico como Zn@SiNPs-CH₃, Cu@SiNPs-CH₃ y Ag@SiNPs-CH₃ respectivamente.

En la tabla 8, se muestran los resultados de inhibición de crecimiento microbiano tanto de los nanocomplejos, como de sus modificaciones. Donde se puede apreciar como la deposición de cationes metálicos como Cu y Zn, así como su complejo sobre las SiNPs no surte ningún efecto antibacteriano. Así mismo como en su versión modificada con efecto hidrofóbico, donde en se pueden apreciar ligeros halos de inhibición que puede deberse a la presencia de etanol, ya que en el control de etanol muestra un halo similar. En cambio, la deposición de cationes de Ag, mostró resultados positivos con halos de inhibición de 9 mm contra *E. coli* y *S. aureus*, así como halos de 9 y 8.5 mm respectivamente en su versión funcionalizada con efecto hidrofóbico.

A partir de los resultados de inhibición mostrados por los complejos de Ag@SiNPs y Ag@SiNPs-CH₃, se caracterizó su efecto antimicrobiano depositado como recubrimiento sobre textiles sintéticos. Para esto, se depositaron muestras secas de textiles con forma circular sobre cajas Petri inoculadas con los microorganismos de interés y se mantuvieron en incubación por 24 horas (tabla 9).

Donde se puede apreciar los resultados de actividad antimicrobial de las Ag@SiNPs-CH₃ mostrando halos de inhibición contra *E. coli* de 9 mm a las 24 y 48 horas, así como de 8.5 mm contra *S. aureus* a las 24 y 48 horas, en cuanto a los textiles tratados con nanopartículas de sílice funcionalizadas con iones de plata y efecto hidrofóbico (Ag@SiNPs-CH₃), mostraron diámetros de 8.5 mm tanto a las 24 horas, como a las 48 horas contra *E. coli*, al igual que contra *S. aureus* mostrando halos de 9 mm a las 24 horas y a las 48 horas. Su efecto hidrofóbico se evaluó en la siguiente sección. Debido a los resultados de los antibiogramas, se optó por incorporar únicamente los iones de plata en el recubrimiento hidrofóbico, así como su posterior caracterización mediante DLS, SEM y EDS.

Tabla 8. Caracterización de actividad antimicrobial mediante antibiogramas frente *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Diámetro (D) en milímetros (mm).

ID	Muestra	<i>Escherichia coli</i>	D	<i>Staphylococcus aureus</i>	D
		Comportamiento		Comportamiento	
5	Zn@SiNPs		0		0
6	Cu@SiNPs		0		0
7	C@SiNPs		0		0
1	Etanol		6		5.5
2	Zn@SiNPs-CH ₃		5.5		6
3	Cu@SiNPs-CH ₃		5		0
4	C@SiNPs-CH ₃		5.5		6

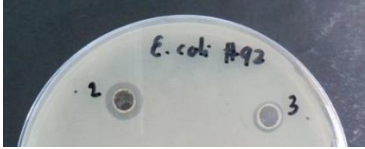
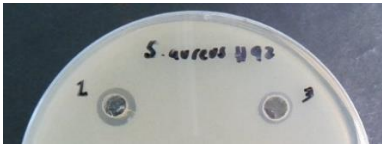
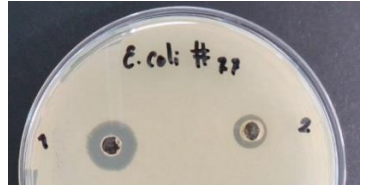
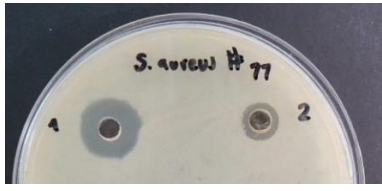
2	Ag@SiNPs		9		9
2	Ag@SiNPs-CH ₃		9		8.5

Tabla 9. Caracterización de actividad antimicrobial mediante antibiogramas frente *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Diámetro (**D**) en milímetros (mm).

ID	Muestra	<i>Escherichia coli</i>	D	<i>Staphylococcus aureus</i>	D
		Comportamiento		Comportamiento	
1	Cu@SiNPs-CH ₃		0		0
2	C@SiNPs-CH ₃		0		0
3	Zn@SiNPs-CH ₃		0		0
1	Ag@SiNPs-CH ₃		8.5		9
2	Ag@SiNPs-CH ₃		10		8.5
3	Control negativo		0		0

Evaluación de tensión interfacial mediante ángulos de contacto estáticos.

Se caracterizaron los ángulos de contacto estático de textiles tratados con Ag@SiNPs-CH₃ depositando 1 alícuota de agua de 5 µl sobre la superficie de los textiles, seguido de la toma de fotografías con la cámara de un celular adaptado a un lente “MACRO” en su lente para su posterior procesamiento con el programa Image J, como se describe en el procedimiento de ángulos de contacto de la sección 9.1. En la figura 71, se puede apreciar un ángulo de contacto de 89.99° sobre el textil tratado con Ag@SiNPs-CH₃, que en comparación con el ángulo de contacto del textil tratado sin cationes de plata de 90.62°, no presenta un decremento significativo. Por lo que se optó por continuar con la formulación y su caracterización en DLS, SEM y EDS.

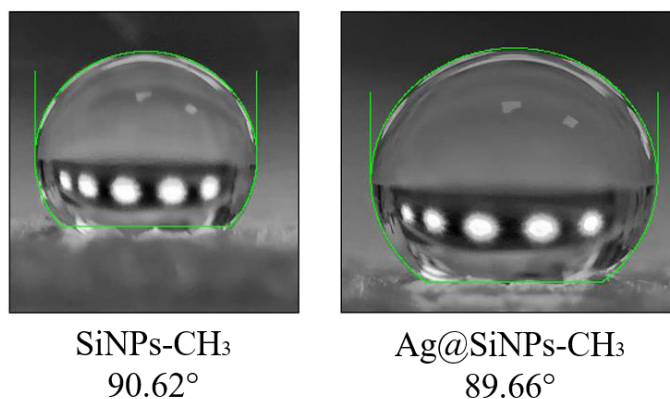


Figura 71. Ángulos de contacto estáticos de textiles recubiertos con nanopartículas de sílice modificadas (SiNPs-CH₃) y con deposición de cationes de plata (Ag@SiNPs-CH₃).

Dispersión de luz dinámica de barrido (DLS).

Se analizaron por DLS las nanopartículas de sílice modificadas (Ag@SiNPs-CH₃) con la finalidad de conocer sus cambios en cuanto radio hidrodinámico y potencial zeta conforme sus modificaciones. En la tabla 10, se pueden apreciar los resultados de DLS, donde se observa un incremento de tamaño en comparación con las SiNPs originales y un decremento en comparación con las SiNPs-CH₃, así como un potencial zeta positivo derivado de la deposición de cationes de plata y del recubrimiento generado a partir de HM 4072 y OLE. Al encontrarse fuera de la

región ± 30 mV, podría decirse que se obtuvieron suspensiones de nanopartículas estables.

Tabla 10. Resultados DLS de nanopartículas de silicio sin modificar y con modificaciones.

Nanoestructura.	D₁ (nm)	D₁ (%)	D₂ (nm)	D₂ (%)	ξ (mV)
SiNPs	14.59	23.3	4.01	76.7	-200
SiNPs – CH ₃	43.12	100	--	--	35.7
Ag@SiNPs – CH ₃	34.6	100	--	--	31.3

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía por energía de rayos X dispersa (EDS).

Se analizaron por SEM y EDS tanto las nanopartículas modificadas con cationes de plata (Ag@SiNPs-CH₃), los textiles recubiertos con estas nanopartículas, en la figura 72, se puede apreciar el EDS de las Ag@SiNPs-CH₃ debido a que no se lograron localizar mediante imágenes SEM, aunque podría decirse que presentan en forma de aglomerados, no sería posible su confirmación en la imagen mostrada por EDS, en la cual se logran identificar los elementos en orden de proporción Si (65.35%), O (12.15%), Ag (10.64%), C (6.30%), Na (1.32%) y Ca (0.72%), donde los iones de sodio pueden deberse a iones remanencia del metasilicato de sodio utilizado como precursor y los iones de Ca como contaminantes de origen desconocido.

En la figura 73, pueden observarse las imágenes SEM a diferentes magnitudes de las fibras del textil sintético recubiertas con Ag@SiNPs-CH₃, donde los principales aglomerados pueden apreciarse por el brillo generado por la carga de las partículas no conductoras, lo que, junto con los resultados de EDS confirma la deposición de las Ag@SiNPs-CH₃ sobre las fibras del textil, donde gran proporción corresponde a C (62.8%) proveniente del textil, O (26.88%), Si (1.7%), Ag (7.73%), así como contaminación de Cl (0.96%) proveniente del HM 4072 y Al (0.84%) de origen desconocido. Aunque en las imágenes SEM se presenten principalmente como aglomerados, se estima la formación de una película uniforme, tal como se demostró en la figura 69, previo a la adición de los cationes de plata.

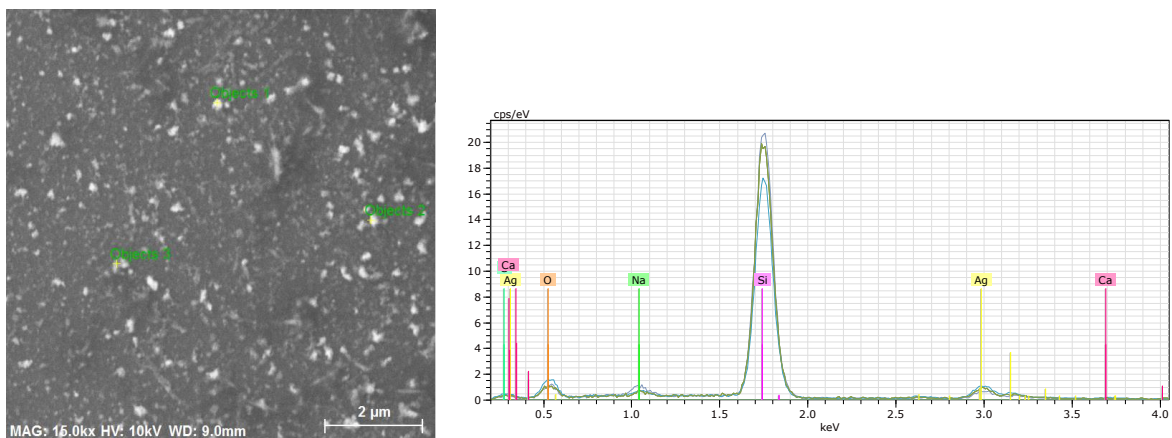
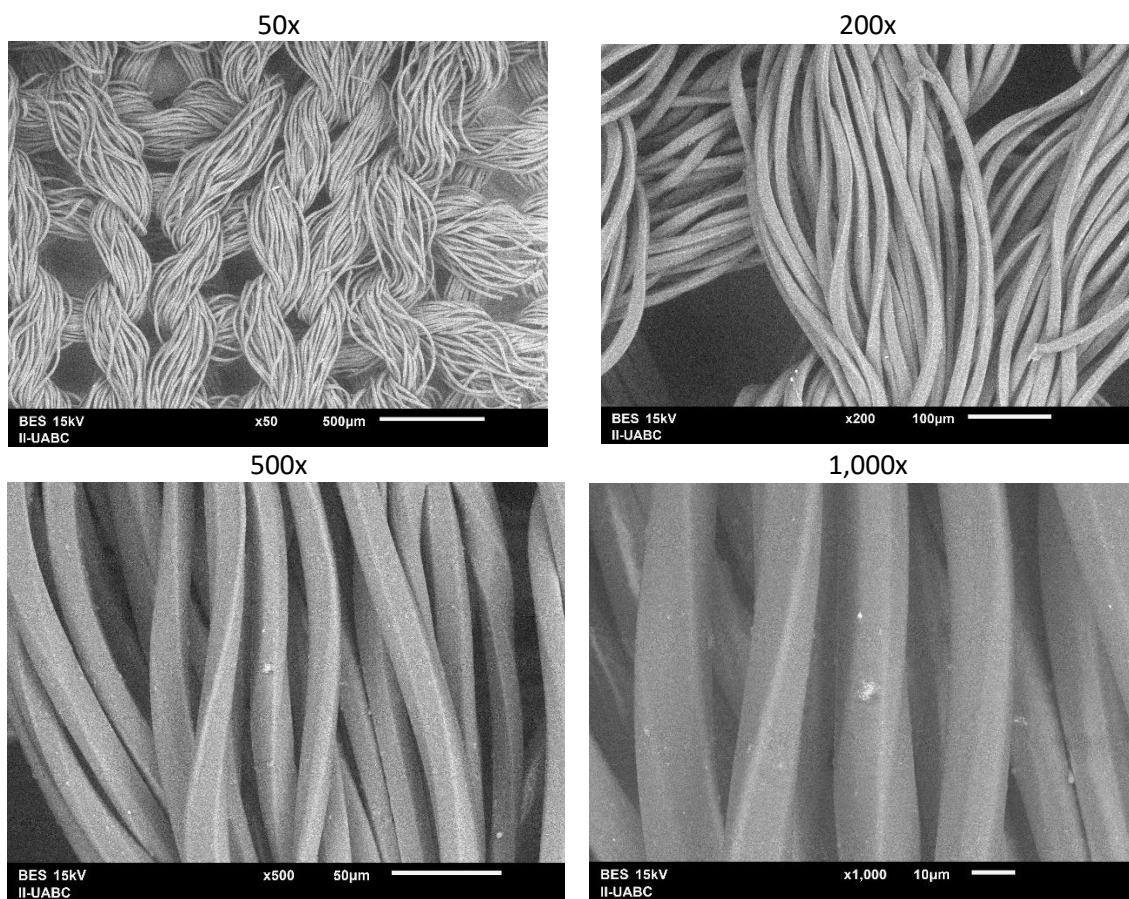


Figura 72. Resultados SEM-EDS de Ag@SiNPs-CH₃.



EDS

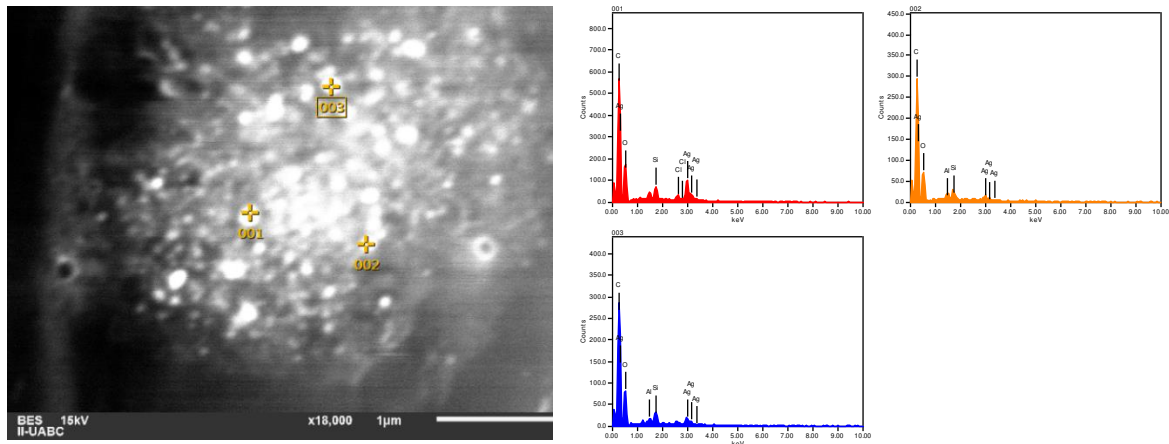


Figura 73. Resultados SEM y EDS de partículas Ag@SiNPs-CH₃ depositadas en textiles.

Conclusiones.

Se logró diseñar una metodología verde para la síntesis de nanopartículas de silicio con un diámetro predominante de 14.59 nm, con morfología esférica y estables en suspensión por tiempo indefinido al presentar valores de potencial zeta cercanos al límite negativo del equipo (- 200 mV). Los mejores resultados para su síntesis se obtuvieron al remover iones de sodio mediante resina de intercambio catiónico, manteniendo un pH de 10 y al aplicar reflujo de 30 min a 105°C al final de la síntesis.

Además, se lograron evaluar y definir rutas para su síntesis, para nanopartículas de Zn y de Cu, la primera a partir de la generación electroquímica de cationes de Zn y Cu a través de una fuente de poder conectada a los electrodos, mientras que en la segunda se aprovecharon los fitoquímicos del aloe vera para reducir y estabilizar los cationes provenientes de sales precursoras como ZnNO_3 y CuSO_4 respectivamente. Aunque en ambos casos se obtuvieron nanoestructuras estables, las nanopartículas sintetizadas a partir de fitoquímicos mostraron mejores resultados en actividad antimicrobial, lo cual puede deberse por una mayor concentración de cationes metálicos.

A partir de la evaluación cuantitativa de los fitoquímicos extraídos del gel del aloe vera, se definió una ruta para su extracción, donde se incluía maceración de gel con sus fibras por 5 horas a 60°, seguido de procesamiento mecánico con una licuadora de mano y filtrado 20 horas después para agregar una segunda maceración, finalizando con su almacenamiento a 4°C hasta su uso. Para mejorar la estabilidad del extracto, se probaron diferentes estabilizadores como benzoato de sodio, ácido ascórbico y ácido cítrico, donde el benzoato mostró los mejores resultados al estabilizar por mayor tiempo el extracto (previniendo su descomposición o fermentación), además, de mostrar mejores resultados en la síntesis de ZnNPs.

Se logró definir una ruta de síntesis de TiNPs utilizando principios de Sol-Gel por precipitación e isopropóxido de titanio como precursor en un medio de alcohol isopropílico con agua destilada, cuidando la relación de los solventes debido a la

baja solubilidad del precursor en medio acuoso, los precipitados fueron sometidos a tratamiento térmico a 450°C para su posterior re-dispersión en agua destilada. Para la su dispersión en 0.02% p/p se utilizó una punta ultrasónica probando diferentes tensoactivos, tales como cloruro de benzalconio, trietanolamina, xilen sulfonato de sodio y tween 80, donde, la trietanolamina mostró mejores resultados, al presentar suspensiones estables con menor diámetro, que puede deberse al tamaño y carga de la molécula.

Para el desarrollo del recubrimiento, se probaron diferentes silanos de acoplamiento, donde HM 4072 mostró mejores resultados en cuanto a su dispersión en el medio, además, se evaluaron diferentes agentes hidrofóbicos, tales como ácido oleico, ácido cetílico, estearato de sodio y cera de abeja, donde los últimos 3 mostraron formación de sólidos durante su incorporación a la síntesis de nanopartículas, mientras que el ácido oleico logró dispersarse de forma homogénea en el medio de modificación de las nanopartículas, así como en sus posteriores diluciones. En cuanto a las nanoestructuras añadidas al recubrimiento, se buscó evaluar la incorporación de nanopartículas de Si, Zn y Ti (posteriormente se evaluó la incorporación de Cu), donde los mejores resultados en cuanto a ángulo de contacto estático y estabilidad del mismo, se lograron con las SiNPs, al demostrar ángulos de contacto hasta los 90.62°, en comparación con ZnNPs y TiNPs con CA de 70.46° y 77.61° respectivamente, mientras que las CuNPs no lograron estabilizar la alícuota de agua, infiriendo ángulos de contacto cercanos a los 180°.

La modificación superficial de las SiNPs, se logró a partir de silanos de acoplamiento, cambiando su polaridad de hidrofílicas a hidrofóbicas, mediante la sustitución de grupos funcionales superficiales, de -OH a -CH₃. Además, se lograron depositar como recubrimientos en textiles mediante deposición por inmersión o por aspersión, donde los resultados de ángulo de contacto estático, se logró definir la técnica de inmersión como la más favorable para el recubrimiento, debido a que logra inducir mayor hidrofobicidad, así como una deposición con mayor homogeneidad y evitar la gelificación del recubrimiento por electrolitos, como se

mostró en los resultados de SEM y EDS, donde las partes amorfas del recubrimiento exhiben presencia de iones cloruro.

Con la finalidad de buscar inducir actividad antimicrobiana, se estudió la incorporación de nanopartículas de cobre al recubrimiento, así como la deposición de cationes metálicos sobre la superficie de las SiNPs, de los cuales, las CuNPs modificadas no mostraron un efecto hidrofóbico, mientras que la deposición de cationes metálicos logró presentar ángulos de contacto de 89° , donde únicamente la deposición de iones de plata presentó actividad antibacteriana mediante la formación de halos de inhibición frente *E. coli* y *S. aureus* con diámetros de 9 mm para ambos microorganismos en el caso de las partículas Ag@SiNPs, de 9 mm y 8.5 mm en suspensiones de Ag@SiNPs, así como en textiles con diámetros de 10 mm y 8.5 mm respectivamente. Por lo que se logró definir un recubrimiento hidrofóbico con actividad antimicrobial mediante la deposición de nanopartículas de sílice funcionalizadas con iones de plata.

Como futuros objetivos, se busca su evaluación en diferentes aplicaciones, tales como en recubrimientos de manijas, pasadores y superficies comunes como una posible medida de prevención ante diferentes mecanismos de corrosión, así como para el control de formación de biopelículas, también se busca evaluar su efectividad ante diferentes hongos, buscando protección para el usuario en el caso de aplicar el recubrimiento en calzado deportivo, así como recubrimientos de alimentos, buscando no solamente aislar los alimentos, si no, además prolongar su tiempo de vida en anaquel.

Anexos

18.1 Abreviaciones.

AS: Ácido esteárico.

OLE: Ácido oleico.

SiQ: Octadecildimetil (3-trimetoxisililpropil) cloruro de amonio.

SiC: Octadeciltrihidroxisilano.

SiG: Octadecil silano funcionalizado.

SiNP: Nanopartículas de sílice

ZnNP: Nanopartículas de zinc.

TiNP: Nanopartículas de titanio.

Si-CH₃ NP: Nanopartículas de sílice modificadas.

Zn-CH₃ NP: Nanopartículas de zinc modificadas.

Ti-CH₃ NP: Nanopartículas de titanio modificadas.

Referencias.

1. Benelmekki M, Benelmekki M. An introduction to nanoparticles and nanotechnology. Des Hybrid Nanoparticles. Morgan & Claypool Publishers; 2014. p. 1–14.
2. Acharya A, Pal PK. Agriculture nanotechnology: Translating research outcome to field applications by influencing environmental sustainability. *NanoImpact*. Elsevier B.V.; 2020;19:100232.
3. Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab J Chem*. Elsevier B.V.; 2019;12:908–31.
4. Talapin D V., Shevchenko E V. Introduction: Nanoparticle chemistry. *Chem Rev*. 2016;116:10343–5.
5. Ijaz I, Gilani E, Nazir A, Bukhari A. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chem Lett Rev*. 2020;13:59–81.
6. Durán IR, Laroche G. Water drop-surface interactions as the basis for the design of anti-fogging surfaces: Theory, practice, and applications trends. *Adv Colloid Interface Sci*. Elsevier B.V.; 2019;263:68–94.
7. Vinod TP, Jelinek R. Inorganic Nanoparticles in Cosmetics. *Nanocosmetics*. Springer; 2019. p. 29–46.
8. Morganti P. Nanocosmetics: an introduction. *Nanocosmetics*. Springer; 2020. p. 3–16.
9. Simpson JT, Hunter SR, Aytug T. Superhydrophobic materials and coatings: A review. *Reports Prog Phys*. 2015;78:086501.
10. Nakajima A, Y ROÌ. Design of a Transparent Hydrophobic Coating. *J Ceram Soc Japan*. 2004;540:533–40.
11. Kim J, Choi SO. Superhydrophobicity. *Waterproof Water Repel Text Cloth*. Woodhead Publishing; 2017. p. 267–97.
12. Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Ann Bot*. 1997;79:667–77.
13. Hensel R, Neinhuis C, Werner C. The springtail cuticle as a blueprint for omniphobic surfaces. *Chem Soc Rev*. 2016;45:323–41.
14. Herminghaus S. Roughness-induced non-wetting. *EPL (Europhysics Lett.)* 2007;79:59901.
15. Lee HJ, Michielsen S. Lotus effect: Superhydrophobicity. *J Text Inst*. 2006;97:455–62.

16. Rangel ER, García JAR, Peña EM, Hernández JL. Biomimética: innovación sustentable inspirada por la naturaleza. *Investig Cienc.* 2012;54:56–61.
17. Zhang L, Wu J, Wang Y, Long Y, Zhao N, Xu J. Combination of bioinspiration: A general route to superhydrophobic particles. *J Am Chem Soc.* 2012;134:9879–81.
18. Fernández Cañete A, Agustín. Estudio de la hidrofobicidad y autolimpieza en materiales con nanotratamientos superficiales. *Recer. (Dipòsit la Recer. Catalunya). Universitat Autònoma de Barcelona, ES.*; 2013.
19. Rahmawan Y, Moon MW, Kim KS, Lee KR, Suh KY. Wrinkled, dual-Scale structures of diamond-Like carbon (DLC) for superhydrophobicity. *Langmuir.* 2010;26:484–91.
20. Zeiger C, Rodrigues Da Silva IC, Mail M, Kavalenka MN, Barthlott W, Hölscher H. Microstructures of superhydrophobic plant leaves - Inspiration for efficient oil spill cleanup materials. *Bioinspiration and Biomimetics.* 2016;11:56003.
21. Kota AK, Mabry JM, Tuteja A. Superoleophobic surfaces: Design criteria and recent studies. *Surf Innov.* 2013;1:71–83.
22. Costa MN, Veigas B, Jacob JM, Santos DS, Gomes J, Baptista P V., et al. A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: Lab-on-paper. *Nanotechnology.* 2014;25:94006.
23. Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T. Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. *Langmuir.* 2000;16:7044–7.
24. Ebert D, Bhushan B. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO₂, ZnO, and ITO nanoparticles. *Langmuir.* 2012;28:11391–9.
25. Xue Z, Liu M, Jiang L. Recent developments in polymeric superoleophobic surfaces. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2012;50:1209–24.
26. Cui S, Lin B, Liu Y, Shen X, Liu X, Han G. Preparation and adsorption property of hydrophobic SiO₂ aerogels modified by methyl triethoxysilane. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed.* 2011;26:1079–83.
27. Xu H, Bao S, Gong L, Ma R, Pan L, Li Y, et al. Superhydrophobic engineering materials provide a rapid and simple route for highly efficient self-driven crude oil spill cleanup. *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*; 2018;8:38363–9.
28. Lazzari LK, Zampieri VB, Zanini M, Zattera AJ, Baldasso C. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods. *Cellulose.* 2017;24:3421–31.
29. Zanini M, Lavoratti A, Lazzari LK, Galiotto D, Pagnocelli M, Baldasso C, et al. Producing aerogels

from silanized cellulose nanofiber suspension. *Cellulose*. 2017;24:769–79.

30. Ifelebuegu AO, Lale EE, Mbanaso FU, Theophilus SC. Facile fabrication of recyclable, superhydrophobic, and oleophilic sorbent from waste cigarette filters for the sequestration of oil pollutants from an aqueous environment. *Processes*. 2018;6:11.

31. Nguyen ST, Feng J, Le NT, Le ATT, Hoang N, Tan VBC, et al. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning. *Ind Eng Chem Res*. 2013;52:18386–91.

32. Feng J, Nguyen ST, Fan Z, Duong HM. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chem Eng J. Elsevier B.V.*; 2015;270:168–75.

33. Nagappan S, Park JJ, Park SS, Lee WK, Ha CS. Bio-inspired, multi-purpose and instant superhydrophobic-superoleophilic lotus leaf powder hybrid micro-nanocomposites for selective oil spill capture. *J Mater Chem A*. 2013;1:6761–9.

34. Subhash Latthe S, Basavraj Gurav A, Shridhar Maruti C, Shrikant Vhatkar R. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *J Surf Eng Mater Adv Technol*. 2012;02:76–94.

35. Long LY, Weng YX, Wang YZ. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers (Basel)*. 2018;8:1–28.

36. Mahadik SA, Pedraza F, Mahadik SS, Relekar BP, Thorat SS. Biocompatible superhydrophobic coating material for biomedical applications. *J Sol-Gel Sci Technol. Springer US*; 2017;81:791–6.

37. Naderizadeh, Heredia-Guerrero, Caputo, Grasselli, Malchiodi Athanassiou, Bayer. Superhydrophobic Coatings from Beeswax-in-Water Emulsions with Latent Heat Storage Capability. *Adv Mater Interfaces*. 2019;1801782:1–11.

38. Katiyar N, Balasubramanian K. Nano-heat-sink thin film composite of PC/three-dimensional networked nano-fumed silica with exquisite hydrophobicity. *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*; 2015;5:4376–84.

39. Chen R, Zhang X, Su Z, Gong R, Ge X, Zhang H, et al. Perfectly hydrophobic silicone nanofiber coatings: Preparation from methyltrialkoxysilanes and use as water-collecting substrate. *J Phys Chem C*. 2009;113:8350–6.

40. Shimizu M, Saito T, Fukuzumi H, Isogai A. Hydrophobic, ductile, and transparent nanocellulose films with quaternary alkylammonium carboxylates on nanofibril surfaces. *Biomacromolecules*. 2014;15:4320–5.

41. Schmid M, Sänglerlaub S, Miesbauer O, Jost V, Werthan J, Stinga C, et al. Water repellence and oxygen and water vapor barrier of PVOH-coated substrates before and after surface esterification.

Polymers (Basel). 2014;6:2764–83.

42. Erbil HY, Demirel AL, Avci Y, Mert O. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science* (80). 2003;299:1377–80.

43. Widati AA, Nuryono N, Kartini I, Martino ND. Silica-methyltrimethoxysilane based hydrophobic coatings on a glass substrate. *J Chem Technol Metall*. 2017;52:1123–8.

44. Nagappan S, Park JJ, Park SS, Ha C-S. Preparation of superhydrophobic and transparent micro-nano hybrid coatings from polymethylhydroxysiloxane and silica ormosil aerogels. *Nano Converg*. 2014;1:30.

45. Razavi SMR, Oh J, Sett S, Feng L, Yan X, Hoque MJ, et al. Superhydrophobic Surfaces Made from Naturally Derived Hydrophobic Materials. *ACS Sustain Chem Eng*. 2017;5:11362–70.

46. Jin H, Kettunen M, Laiho A, Pynnönen H, Paltakari J, Marmur A, et al. Superhydrophobic and superoleophobic nanocellulose aerogel membranes as bioinspired cargo carriers on water and oil. *Langmuir*. 2011;27:1930–4.

47. Martin S, Bhushan B. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. *J Colloid Interface Sci*. Elsevier Inc.; 2017;488:118–26.

48. Liu H, Gao SW, Cai JS, He CL, Mao JJ, Zhu TX, et al. Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates. *Materials* (Basel). 2016;9:1–37.

49. Coriand L, Mitterhuber M, Duparré A, Tünnermann A. Definition of roughness structures for superhydrophobic and hydrophilic optical coatings on glass. *Appl Opt*. The Optical Society; 2011;50:C257.

50. Lu Y, Sathasivam S, Song J, Crick CR, Carmalt CJ, Parkin IP. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil. *Science* (80). 2015;347:1132–5.

51. Cho KL, Liaw II, Wu AHF, Lamb RN. Influence of roughness on a transparent superhydrophobic coating. *J Phys Chem C*. 2010;114:11228–33.

52. Puiggali J, Katsarava R. Bionanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*. Elsevier; 2017. p. 239–72.

53. Saini RK, Bajpai AK, Jain E. Fundamentals of bionanocomposites. *Biodegrad Biocompatible Polym Compos Process Prop Appl*. Elsevier; 2017. p. 351–77.

54. Saini RK, Bajpai AK, Jain E. Advances in bionanocomposites for biomedical applications. *Biodegrad Biocompatible Polym Compos Process Prop Appl*. Elsevier; 2017. p. 379–99.

55. Ansari F, Ding Y, Berglund LA, Dauskardt RH. Toward Sustainable Multifunctional Coatings Containing Nanocellulose in a Hybrid Glass Matrix. *ACS Nano*. 2018;12:5495–503.
56. Żenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J Achiev Mater Manuf Eng*. 2007;24:137–45.
57. Castellote M, Bengtsson N. Principles of TiO₂ Photocatalysis. *Appl Titan Dioxide Photocatal to Constr Mater*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2011. p. 5–10.
58. Nakajima A, Abe K, Hashimoto K, Watanabe T. Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission. *Thin Solid Films*. 2000;376:140–3.
59. Nakajima A, Saiki C, Hashimoto K, Watanabe T. Processing of roughened silica film by coagulated colloidal silica for super-hydrophobic coating. *J Mater Sci Lett*. 2001;20:1975–7.
60. Sánchez García JL. El surfactante colónico y la hidrofobicidad de superficie. Papel en la barrera mucosa del colon. TDX (Tesis Dr. en Xarxa). [ES]: Universitat Autònoma de Barcelona; 2002.
61. Callister WD. Estructura atómica y enlaces interatómicos. *Introd a la Cienc e Ing los Mater*. Utah: Reverté; 1995. p. 7–27.
62. Erbil HY. Molecular interactions. *Surf Chem Solid Liq Interfaces*. Turkey: Blackwell; 2009. p. 9–60.
63. Simpson JT, Hunter SR, Aytug T. Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Reports Prog Phys*. 2015;78:086501.
64. Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry*; 1944;40:546–51.
65. Erbil HY. Apparent Contact Angles Are Dependent on 3- Phase Contact Line Rather Than Liquid / Solid Contact Area. *Gebze Inst Technol*. 2014;44–54.
66. Young T. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philos Trans R Soc London*. 1805;95:65–87.
67. Herminghaus S. Roughness-induced non-wetting. *Europhys Lett*. 2000;52:165–70.
68. Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*. 1997;202:1–8.
69. McHale G, Shirtcliffe NJ, Newton MI. Contact-angle hysteresis on super-hydrophobic surfaces. *Langmuir*. 2004;20:10146–9.
70. Ealias AM, Saravanakumar MP. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2017;263:032019.

71. Raju NS, Krishnaswami V, Vijayaraghavalu S, Kandasamy R. Transdermal and bioactive nanocarriers. *Nanocosmetics*. Elsevier; 2020. p. 17–33.
72. Svarc F, Hermida L. Transdermal and bioactive nanocarriers for skin care. *Nanocosmetics*. Elsevier; 2020. p. 35–58.
73. Dhawan S, Sharma P, Nanda S. Cosmetic nanoformulations and their intended use. *Nanocosmetics*. Elsevier; 2020. p. 141–69.
74. Fytianos G, Rahdar A, Kyzas GZ. Nanomaterials in cosmetics: Recent updates. *Nanomaterials*. 2020;10:16.
75. Niska K, Zielinska E, Radomski MW, Inkielewicz-Stepniak I. Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells. *Chem Biol Interact*. 2018;295:38–51.
76. Berendjchi A, Khajavi R, Yazdanshenas ME. Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. *Nanoscale Res Lett*. 2011;6:1–8.
77. Jaiswal S, McHale P, Duffy B. Preparation and rapid analysis of antibacterial silver, copper and zinc doped sol-gel surfaces. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. Elsevier; 2012;94:170–6.
78. Motelica L, Fikai D, Fikai A, Oprea OC, Kaya DA, Andronescu E. Biodegradable antimicrobial food packaging: Trends and perspectives. *Foods*. 2020;9:36.
79. Prakash J, Kaith BS, Sun S, Bellucci S, Swart HC. Recent Progress on Novel Ag–TiO₂ Nanocomposites for Antibacterial Applications. *Nanotechnol Life Sci*. Springer, Cham; 2019. p. 121–43.
80. Mahendiran D, Subash G, Arumai Selvan D, Rehana D, Senthil Kumar R, Kalilur Rahiman A. Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Extracts of Aloe vera and Hibiscus sabdariffa: Phytochemical, Antibacterial, Antioxidant and Anti-proliferative Studies. *Bionanoscience*. 2017;7:530–45.
81. Parthasarathy G, Saroja M, Venkatachalam M. Bio-synthesized nano-formulation of zinc oxide-aloe vera and to study their characterization and antibacterial activities against multiple pathogens. *Int J Pharm Sci Res*. 2017;8:900–7.
82. Chitra K, Annadurai G. Antimicrobial activity of wet chemically engineered spherical shaped ZnO nanoparticles on food borne pathogen. *Int Food Res J*. 2013;20:59–64.
83. Neeran J. Antifungal Activity of Zinc Oxide Nanoparticles on *Aspergillus Fumigatus* Antifungal Activity of Zinc Oxide Nanoparticles on *Aspergillus Fumigatus* Fungus & *Candida Albicans* Yeast. *J Nat Sci Res*. 2017;5:23–8.

84. Kazempour ZB, Yazdi MH, Rafii F, Shahverdi AR. Sub-inhibitory concentration of biogenic selenium nanoparticles lacks post antifungal effect for *Aspergillus niger* and *Candida albicans* and stimulates the growth of *Aspergillus niger*. *Iran J Microbiol. Tehran University of Medical Sciences*; 2013;5:81–5.
85. Aldosari MA, Darwish SS, Adam MA, Elmarzugi NA, Ahmed SM. Using ZnO nanoparticles in fungal inhibition and self-protection of exposed marble columns in historic sites. *Archaeol Anthropol Sci. Springer Verlag*; 2019;11:3407–22.
86. Avasthi S, Gautam AK, Bhadauria R. Antifungal activity of plant products against *Aspergillus niger*: A potential application in the control of a spoilage fungus. *Biol Forum - An Int J*. 2010;2:53–5.
87. Dian A, Karna W, Dan Wega T. Synthesis of Zn(II)/Silica by Sol-Gel method as an antibacterial material against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Berk Ilm MIPA*. 2013;23:186–97.
88. Hwan Kim Y, Keun Lee D, Gil Cha H, Woo Kim C, Soo Kang Y. Synthesis and Characterization of Antibacterial Ag–SiO₂ Nanocomposite. *J Phys Chem C*. 2007;111:3629–35.
89. Shah AT, Attique S, ur Rehman MA, Khan AS, Goerke O. Silica-based antibacterial coatings for dental implants. *Dent Implant. Elsevier*; 2020. p. 145–71.
90. Faraz A, Faizan M, Fariduddin Q, Hayat S. Response of Titanium Nanoparticles to Plant Growth: Agricultural Perspectives. *Sustain Agric Rev* 41. Springer, Cham; 2020. p. 101–10.
91. Pirzadah B, Pirzadah TB, Jan A, Hakeem KR. Nanofertilizers: A Way Forward for Green Economy. *Nanotechnol Life Sci. Springer, Cham*; 2020. p. 99–112.
92. Ahmad J, Qamar S, Kausar N, Qureshi MI. Nanoparticles: The Magic Bullets in Mitigating Drought Stress in Plants. *Nanotechnol Life Sci. Springer, Cham*; 2020. p. 145–61.
93. Zheng X, Liu L, Zhou X. Formation and properties of hydrophobic CeO₂ nanoparticles. *Colloid J. Maik Nauka Publishing / Springer SBM*; 2014;76:558–63.
94. Hirosawa T, Isobe T, Matsushita S, Nakajima A. Processing of transparent superhydrophobic films using cerium oxide particles with different aspect ratios. *J Ceram Soc Japan*. 2020;128:210–6.
95. Vinković Vrček I. Selenium nanoparticles: Biomedical applications. *Mol Integr Toxicol. Springer Science+Business Media B.V.*; 2018. p. 393–412.
96. Ramezani M, Ramezani F, Gerami M. Nanoparticles in pest incidences and plant disease control. *Nanotechnol Agric Crop Prod Prot. Springer Singapore*; 2019. p. 233–72.
97. Riaz S, Ashraf M, Hussain T, Hussain MT. Modification of silica nanoparticles to develop highly durable superhydrophobic and antibacterial cotton fabrics. *Cellulose. Springer Netherlands*; 2019;26:5159–75.

98. Petrick J, Ibadurrohman M, Slamet. Synthesis of chitosan/TiO₂nanocomposite for antibacterial sunscreen application. AIP Conf Proc. American Institute of Physics Inc.; 2020. p. 060020.
99. Trivedi M, Murase J. Titanium Dioxide in Sunscreen. Appl Titan Dioxide. InTech; 2017. p. 61–73.
100. Nyoka M, Choonara YE, Kumar P, Kondiah PPD, Pillay V. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: Implications for biomedical applications. Nanomaterials. MDPI AG; 2020;10:21.
101. Singh KRB, Nayak V, Sarkar T, Singh RP. Cerium oxide nanoparticles: Properties, biosynthesis and biomedical application. RSC Adv. Royal Society of Chemistry; 2020;10:27194–214.
102. Yabe S, Sato T. Cerium oxide for sunscreen cosmetics. J Solid State Chem. Academic Press Inc.; 2003;171:7–11.
103. Bai K, Hong B, He J, Hong Z, Tan R. Preparation and antioxidant properties of selenium nanoparticles-loaded chitosan microspheres. Int J Nanomedicine. Dove Medical Press Ltd.; 2017;12:4527–39.
104. Zhai X, Zhang C, Zhao G, Stoll S, Ren F, Leng X. Antioxidant capacities of the selenium nanoparticles stabilized by chitosan. J Nanobiotechnology. BioMed Central Ltd.; 2017;15:4.
105. Geoffrion LD, Hesabizadeh T, Medina-Cruz D, Kusper M, Taylor P, Vernet-Crua A, et al. Naked Selenium Nanoparticles for Antibacterial and Anticancer Treatments. ACS Omega. American Chemical Society; 2020;5:2660–9.
106. Huang T, Holden JA, Heath DE, O'Brien-Simpson NM, O'Connor AJ. Engineering highly effective antimicrobial selenium nanoparticles through control of particle size. Nanoscale. Royal Society of Chemistry; 2019;11:14937–51.
107. Rangrazi A, Bagheri H, Ghazvini K, Boruziniat A, Darroudi M. Synthesis and antibacterial activity of colloidal selenium nanoparticles in chitosan solution: A new antibacterial agent. Mater Res Express. 2019;6:1250h3.
108. Dhall A, Self W. Cerium oxide nanoparticles: A brief review of their synthesis methods and biomedical applications. Antioxidants. MDPI AG; 2018;7:97.
109. Huang X, Chen X, Chen Q, Yu Q, Sun D, Liu J. Investigation of functional selenium nanoparticles as potent antimicrobial agents against superbugs. Acta Biomater. Elsevier Ltd; 2016;30:397–407.
110. Kuroda K, Shimojima A, Kawahara K, Wakabayashi R, Tamura Y, Asakura Y, et al. Utilization of alkoxysilyl groups for the creation of structurally controlled siloxane-based nanomaterials. Chem Mater. 2014;26:211–20.
111. Moretto H-H, Schulze M, Wagner G. Silicones. Ullmann's Encycl Ind Chem. Weinheim,

Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000;32:675–708.

112. Kappel RM, Klunder AJH, Pruijn GJM. Silicon chemistry and silicone breast implants. *Eur J Plast Surg.* 2014;37:123–8.

113. Pape PG. Adhesion promoters. *Handb Adhes Surf Prep.* 2011. p. 369–86.

114. Craddock HA. Silicon Chemistry. *Oilf Chem its Environ Impact.* Wiley; 2018. p. 385–400.

115. Pawlenko S. Organosilicon chemistry. *Organosilicon Chem.* Wiley; 2011. p. 1–186.

116. Selvarajan V, Obuobi S, Ee PLR. Silica Nanoparticles—A Versatile Tool for the Treatment of Bacterial Infections. *Front Chem.* 2020;8:602.

117. Croissant JG, Butler KS, Zink JI, Brinker CJ. Synthetic amorphous silica nanoparticles: toxicity, biomedical and environmental implications. *Nat Rev Mater.* 2020;5:886–909.

118. Nyamukamba P, Okoh O, Mungondori H, Taziwa R, Zinya S. Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titan Dioxide - Mater a Sustain Environ.* Intech; 2018. p. 151–77.

119. Zhu X, Pathakoti K, Hwang H-M. Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation. *Green Synth Charact Appl Nanoparticles.* Elsevier; 2019. p. 223–63.

120. Jeevanandam J, Chan YS, Danquah MK. Biosynthesis of metal and metal oxide nanoparticles. *ChemBioEng Rev.* 2016;3:55–67.

121. Chokkareddy R, Redhi GG. Green synthesis of metal nanoparticles and its reaction mechanisms. *Macabresque Hum Viol Hate Genocide, Mass Atrocity Enemy-Making.* Wiley; 2018. p. 113–39.

122. Kumar SG, Rao KSRK. Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: From precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale.* Royal Society of Chemistry; 2014;6:11574–632.

123. Nadeem M, Tungmunnithum D, Hano C, Abbasi BH, Hashmi SS, Ahmad W, et al. The current trends in the green syntheses of titanium oxide nanoparticles and their applications. *Green Chem Lett Rev.* 2018;11:492–502.

124. Noman MT, Ashraf MA, Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. *Environ Sci Pollut Res.* 2019;26:3262–91.

125. Siddiqi KS, ur Rahman A, Tajuddin, Husen A. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. *Nanoscale Res Lett.* 2018;13:13.

126. Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, et al. Review on zinc

oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett.* 2015;7:219–42.

127. Manna AC. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles. *Nano-Antimicrobials Prog Prospect.* Springer; 2012. p. 151–80.

128. Narayanan PM, Wilson WS, Abraham AT, Sevanan M. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Against Human Pathogens. *Bionanoscience.* 2012;2:329–35.

129. Verbič A, Gorjanc M, Simončič B. Zinc oxide for functional textile coatings: Recent advances. *Coatings.* 2019;9:26.

130. Rasli NI, Basri H, Harun Z. Zinc oxide from aloe vera extract: two-level factorial screening of biosynthesis parameters. *Heliyon.* Elsevier Ltd; 2020;6:8.

131. Ahmed S, Ahmad M, Swami BL, Ikram S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *J Adv Res.* Elsevier; 2016;7:17–28.

132. Yaqoob AA, Umar K, Ibrahim MNM. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. *Appl Nanosci.* Springer; 2020;10:1369–78.

133. Harishchandra BD, Pappuswamy M, PU A, Shama G, A P, Arumugam VA, et al. Copper Nanoparticles: A Review on Synthesis, Characterization and Applications. *Asian Pacific J Cancer Biol.* 2020;5:201–10.

134. Rafique M, Shaikh AJ, Rasheed R, Tahir MB, Bakhat HF, Rafique MS, et al. A Review on Synthesis, Characterization and Applications of Copper Nanoparticles Using Green Method. *Nano.* 2017;12:23.

135. Ismail MIM. Green synthesis and characterizations of copper nanoparticles. *Mater Chem Phys.* Elsevier Ltd; 2020;240:122283.

136. Schubert U. Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process. *Sol-Gel Handb.* 2015. p. 1–28.

137. Brinker CJ, Scherer GW. Hydrolysis and Condensation I. *Sol-Gel Sci.* London: Academic Press Inc.; 1990. p. 20–95.

138. Chen Z, Zhao G, Li H, Han G, Song B. Effects of water amount and pH on the Crystal Behavior of a TiO₂ nanocrystalline derived from a sol-gel process at a low temperature. *J Am Ceram Soc.* 2009;92:1024–9.

139. Vorkapic D, Matsoukas T. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *J Am Ceram Soc.* 1998;81:2815–20.

140. Yin H, Wada Y, Kitamura T, Kambe S, Murasawa S, Mori H, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and ruffle TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *J Mater Chem. The Royal Society of Chemistry*; 2001;11:1694–703.
141. Yan M, Chen F, Zhang J, Anpo M. Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. *J Phys Chem B. American Chemical Society*; 2005;109:8673–8.
142. Petrucci, R.H.; Harwood, W.S. and Herring F. Chapter 19: Electrochemistry. *Gen Chem Princ Mod Appl*. 11th ed. Toronto: Pearson; 2002. p. 865–921.
143. Salh R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. *Cryst Silicon - Prop Uses. InTech*; 2011. p. 135–72.
144. Bergna HE. Colloid Chemistry of Silica. *Colloid Chem Silica. American Chemical Society*; 1994. p. 1–47.
145. Peterson JE, Cagle PT. Silicosis. In: Cagle PT, Kerr KM, editors. *Pulm Pathol Neoplast Non-Neoplastic*. Cham: Springer International Publishing; 2018. p. 403–6.
146. García Vadillo C, Gómez JS, Morillo JR. Silicosis in Quartz Conglomerate Workers. *Arch Bronconeumol* ((English Ed. Elsevier; 2011;47:53.
147. Jeffrey Brinker C. Sol-gel processing of silica. *Colloid Silica Fundam Appl. CRC Press*; 2005. p. 615–35.
148. Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Sol-Gel Sci Phys Chem Sol-Gel Process*. 2013. p. 1–908.
149. Iler RK. Polymerization of Silica. *Chem Silica. Wiley*; 1979. p. 172–304.
150. Brinker CJ, Scherer GW. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press*; 1990. p. 908.
151. General chemistry of Silica. *J Chromatogr Libr. Elsevier*; 1979;16:1–14.
152. Lazaro A, Vilanova N, Torres LDB, Resoort G, Voets IK, Brouwers HJH. Synthesis, polymerization, and assembly of nanosilica particles below the isoelectric point. *Langmuir*. 2017;33:14618–26.
153. Gorrepati EA. Silica Precipitation From Alcaline Dissolution. *University of Michigan*; 2009.
154. Gonçalves MC. Sol-gel silica nanoparticles in medicine: A natural choice. design, synthesis and products. *Molecules*. 2018;23:26.
155. Jung CY, Kim JS, Chang TS, Kim ST, Lim HJ, Koo SM. One-step synthesis of structurally controlled silicate particles from sodium silicates using a simple precipitation process. *Langmuir*.

2010;26:5456–61.

156. Haque MJ, Bellah MM, Hassan MR, Rahman S. Synthesis of ZnO nanoparticles by two different methods & comparison of their structural, antibacterial, photocatalytic and optical properties. *Nano Express*. 2020;1:010007.

157. Sangeetha G, Rajeshwari S, Venckatesh R. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Mater Res Bull*. 2011;46:2560–6.

158. Logaranjan K, Raiza AJ, Gopinath SCB, Chen Y, Pandian K. Shape- and Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract and Their Antimicrobial Activity. *Nanoscale Res Lett*. 2016;11:9.

159. Samy A, El-Sherbiny AE, Menazea AERA. Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles. *Egypt J Chem*. 2019;62:29–37.

160. Dominguez Fernandez RN, Arzate Vazquez I, Chanona Perez JJ, Welti Chanes JS, Alvarado Gonzalez JS, Calderon Dominguez G, et al. El gel de Aloe Vera: Estructura, composición química, procesamiento, actividad biológica e importancia en la industria farmacéutica y alimentaria. *Rev Mex Ing química*. 2012;11:23–44.

161. Hamman JH. Composition and applications of Aloe vera leaf gel. *Molecules*. 2008;13:1599–616.

162. Heś M, Dziedzic K, Górecka D, Jędrusek-Golińska A, Gujska E. Aloe vera (L.) Webb.: Natural Sources of Antioxidants – A Review. *Plant Foods Hum Nutr*. 2019;74:255–65.

163. Król A, Railean-Plugaru V, Pomastowski P, Buszewski B. Phytochemical investigation of *Medicago sativa* L. extract and its potential as a safe source for the synthesis of ZnO nanoparticles: The proposed mechanism of formation and antimicrobial activity. *Phytochem Lett*. 2019;31:170–80.

164. Santhoshkumar J, Kumar SV, Rajeshkumar S. Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen. *Resour Technol*. 2017;3:459–65.

165. Dimkpa CO, Andrews J, Fugice J, Singh U, Bindraban PS, Elmer WH, et al. Facile Coating of Urea With Low-Dose ZnO Nanoparticles Promotes Wheat Performance and Enhances Zn Uptake Under Drought Stress. *Front Plant Sci*. 2020;11:168.

166. Khoshhesab ZM, Sarfaraz M, Houshyar Z. Influences of Urea on Preparation of Zinc Oxide Nanostructures Through Chemical Precipitation in Ammonium Hydrogencarbonate Solution. *Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem*. Taylor & Francis; 2012;42:1363–8.

167. Marinho JZ, Romeiro FC, Lemos SCS, Motta F V., Riccardi CS, Li MS, et al. Urea-based synthesis of zinc oxide nanostructures at low temperature. *J Nanomater*. 2012;2012:7.

168. Zhang J, Wang W, Zhu P, Chen J, Zhang Z, Wu Z. Synthesis of small diameter ZnO nanorods

via refluxing route in alcohol-water mixing solution containing zinc salt and urea. *Mater Lett.* 2007;61:592–4.

169. Shamhari NM, Wee BS, Chin SF, Kok KY. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chim Slov.* 2018;65:578–85.

170. Krężel A, Maret W. The biological inorganic chemistry of zinc ions. *Arch Biochem Biophys.* 2016;611:3–19.

171. Król A, Railean-Plugaru V, Pomastowski P, Złoch M, Buszewski B. Mechanism study of intracellular zinc oxide nanocomposites formation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2018;553:349–58.

172. Mittal AK, Chisti Y, Banerjee UC. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol Adv.* 2013;31:346–56.

173. Kumar B, Smita K, Cumbal L, Debut A. Green approach for fabrication and applications of zinc oxide nanoparticles. *Bioinorg Chem Appl.* 2014;2014:7.

174. Singh A, Singh NB, Afzal S, Singh T, Hussain I. Zinc oxide nanoparticles: a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants. *J Mater Sci.* 2018;53:185–201.

175. Kumar A, Dixit CK. Methods for characterization of nanoparticles. *Adv Nanomedicine Deliv Ther Nucleic Acids.* Elsevier Inc.; 2017. p. 44–58.

176. Mourdikoudis S, Pallares RM, Thanh NTK. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale.* Royal Society of Chemistry; 2018;10:12871–934.

177. Bonilla O, Trujillo H, Guerra S, Hugo V, López C. Extracción y Caracterización de la fibra de la hoja de la Lengua de Suegra (*Sansevieria trifasciata*). *Rev Politécnica.* 2009;30:167–78.

178. Cercenado E, Saavedra-Lozano J. El antibiograma. Interpretación del antibiograma: conceptos generales (I). *An Pediatr Contin.* Elsevier; 2009;7:214–7.

179. Hudzicki J. Kirby-Bauer Disk Diffusion Susceptibility Test Protocol Author Information. *Am Soc Microbiol.* 2012;1–13.

180. Tatarchuk T, Peter A, Al-Najar B, Vijaya J, Bououdina M. Photocatalysis: Activity of Nanomaterials. *Nanotechnol Environ Sci.* Wiley; 2018. p. 209–92.

181. Nam Y, Lim JH, Ko KC, Lee JY. Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: A theoretical aspect. *J Mater Chem A.* 2019;7:13833–59.

182. Tahir MB, Sohaib M, Sagir M, Rafique M. Role of Nanotechnology in Photocatalysis. *Ref Modul Mater Sci Mater Eng*. Elsevier; 2020. p. 1–13.
183. Shaikh S, Nazam N, Rizvi SMD, Ahmad K, Baig MH, Lee EJ, et al. Mechanistic insights into the antimicrobial actions of metallic nanoparticles and their implications for multidrug resistance. *Int J Mol Sci*. MDPI AG; 2019;20:15.
184. Wang L, Hu C, Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: Present situation and prospects for the future. *Int J Nanomedicine*. 2017;12:1227–49.
185. Hu CC. Chapter 1: Electrons and Holes in Semiconductors. *Mod Semicond Devices Integr Circuits*. Springer; 2010. p. 1–34.
186. Herrmann JM, Bernard C. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. *Sol Safe Water*. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT); 205AD. p. 153–70.
187. Rodriguez J, Candal RJ, Estrada W, Blesa MA. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Tecnol solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT); 2005. p. 129–45.
188. Jain A, Vaya D. Photocatalytic activity of TiO₂ Nanomaterial. *J Chil Chem Soc*. 2017;62:3683–90.
189. Ansari SA, Khan MM, Ansari MO, Cho MH. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New J Chem*. 2016;40:3000–9.
190. Loxley A, Vincent B. Preparation of poly(methylmethacrylate) microcapsules with liquid cores. *J Colloid Interface Sci*. 1998;208:49–62.
191. Wang W, Lockwood K, Boyd LM, Davidson MD, Movafaghi S, Vahabi H, et al. Superhydrophobic Coatings with Edible Materials. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8:18664–8.
192. Arkhireeva A, Hay JN. Synthesis of organically-modified silica particles for use as nanofillers in polymer systems. *Polym Polym Compos*. 2004;12:101–10.
193. Sarawade PB, Kim JK, Hilonga A, Quang DV, Kim HT. Effect of drying technique on the physicochemical properties of sodium silicate-based mesoporous precipitated silica. *Appl Surf Sci*. North-Holland; 2011;258:955–61.
194. Zulfiqar U, Subhani T, Wilayat Husain S. Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions. *J Sol-Gel Sci Technol*. Springer US; 2016;77:753–8.
195. Sumathi R, Thenmozhi R. Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by Sol-Gel method. *Sci Control Commun Eng Technol*. 2015;1:204–8.

196. He S, Li Z, Shi X, Yang H, Gong L, Cheng X. Rapid synthesis of sodium silicate based hydrophobic silica aerogel granules with large surface area. *Adv Powder Technol.* 2015;26:537–41.
197. Chapa-González C, Piñón-Urbina AL, García-Casillas PE. Synthesis of controlled-size silica nanoparticles from sodium metasilicate and the effect of the addition of PEG in the size distribution. *Materials (Basel).* Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2018;11:7.
198. Parale VG, Mahadik DB, Mahadik SA, Kavale MS, Venkateswara Rao A, Wagh PB. Wettability study of surface modified silica aerogels with different silylating agents. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2012;63:573–9.
199. Kumar S, Yadav M, Yadav A, Yadav JP. Impact of spatial and climatic conditions on phytochemical diversity and in vitro antioxidant activity of Indian Aloe vera (L.) Burm.f. *South African J Bot.* 2017;111:50–9.
200. Dominguez S. XA. Métodos de investigación fitoquímica. 1er ed. Limusa. México, DF; 1973.
201. Li HJ, Zhang AQ, Hu Y, Sui L, Qian DJ, Chen M. Large-scale synthesis and self-organization of silver nanoparticles with Tween 80 as a reductant and stabilizer. *Nanoscale Res Lett.* 2012;7:1–13.
202. Kim B, Yang J, Hwang M, Choi J, Kim HO, Jang E, et al. Aptamer-modified magnetic nanoprobe for molecular MR imaging of VEGFR2 on angiogenic vasculature. *Nanoscale Res Lett.* 2013;8:1–10.
203. Chimupala Y, Phromma C, Yimklan S, Semakul N, Ruankham P. Dye wastewater treatment enabled by piezo-enhanced photocatalysis of single-component ZnO nanoparticles. *RSC Adv.* 2020;10:28567–75.
204. Yuan H, Bai H, Zhang X, Zhang J, Zhang Z, Yang L. Synthesis and characterization of stearic acid/silicon dioxide nanoencapsules for solar energy storage. *Sol Energy.* 2018;173:42–52.
205. Yuan H, Bai H, Lu X, Zhao X, Zhang X, Zhang J, et al. Effect of alkaline pH on formation of lauric acid/SiO₂ nanocapsules via sol-gel process for solar energy storage. *Sol Energy.* 2019;185:374–86.
206. Zhang X, Wei J, Ren G, Zhang C, Zheng Z, Fan C. BiOBr-photocatalyzed: Cis - Trans isomerization of 9-octadecenoic acids in different atmospheres. *Catal Sci Technol.* 2019;9:3380–7.
207. Zulfiqar U, Hussain SZ, Awais M, Khan MMJ, Hussain I, Husain SW, et al. In-situ synthesis of bi-modal hydrophobic silica nanoparticles for oil-water separation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* Elsevier; 2016;508:301–8.
208. Refai R, El-Shafei A, Hashem MEB. One-step process for dual antimicrobial and easy care finishing of cotton fabric. *Int J.* 2015;3:1043–53.
209. Mathew RT, Cooney RP, Zujovic Z, Doyle C, Wheelwright W, De Silva K. A Sustained Release Anchored Biocide System Utilizing the Honeycomb Cellular Structure of Expanded Perlite. *ACS Appl*

Bio Mater. 2018;1:1959–71.

210. Kim Y, Youn H, Kim J, Lee D, Go S, Park JE, et al. Potential use of 3-(Trimethoxysilyl)propyldimethyl octadecyl ammonium chloride as an antimicrobial and antiviral agent for the disinfection of personal protective equipment. Clin Exp Vaccine Res. 2020;9:174–8.

211. Li H, Bao H, Bok KX, Lee CY, Li B, Zin MT, et al. High durability and low toxicity antimicrobial coatings fabricated by quaternary ammonium silane copolymers. Biomater Sci. 2016;4:299–309.

212. Guo M, Meng F, Li G, Luo J, Ma Y, Xia X. Effective Antibacterial Glass Fiber Membrane Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Grafting. ACS Omega. American Chemical Society; 2019;4:16591–6.

213. Yu Q, Weng P, Han L, Yin X, Chen Z, Hu X, et al. Enhanced thermal conductivity of flexible cotton fabrics coated with reactive MWCNT nanofluid for potential application in thermal conductivity coatings and fire warning. Cellulose. 2019;26:7523–35.

214. Dhand C, Balakrishnan Y, Ong ST, Dwivedi N, Venugopal JR, Harini S, et al. Antimicrobial quaternary ammonium organosilane cross-linked nanofibrous collagen scaffolds for tissue engineering. Int J Nanomedicine. 2018;13:4473–92.

11 de mayo de 2021, Mexicali, Baja California

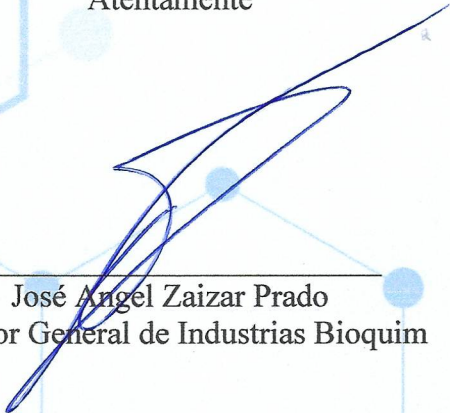
Asunto: Carta oficio

A QUIEN CORRESPONDA

Por medio de la presente se hace constar que se hizo entrega de un Informe técnico sobre las formulaciones desarrolladas en el trabajo de tesis de maestría titulado “SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS COMO RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS CON ACTIVIDAD ANTIMICROBIAL” de la autoría de Alexis Alejandro Salazar Navarro, donde se reconoce la innovación y oportunidad de negocio de los recubrimientos hidrofóbicos con actividad antimicrobial con especial enfoque en textiles.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo de nuestra parte.

Atentamente



José Ángel Zaizar Prado
Director General de Industrias Bioquim