



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Adaptación de la transferencia de calor y la respuesta
bactericida en textiles inteligentes”**

TESIS

Que presenta

Lilian Pérez Delgado

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. Geonel Rodríguez Gattorno

Mérida, Yucatán, México

marzo de 2023

``devote the rest of your life to making progress``

Epictetus

- Dedico todos los días y noches que han hecho posible este trabajo a mi hijo...
- Agradezco expresamente a mis padres, por su amor y dedicación sin límites.
- A Manuel, por ser parte íntegra de mi vida y mi carrera, quien me ha apoyado en esta travesía de superación.
- A mi asesor, el Dr. Geonel Rodríguez, por su apoyo en absolutamente todo lo que se relaciona con este trabajo y más, realmente muchas gracias.
- A los doctores que forman parte del grupo de trabajo del presente proyecto, por sus continuas recomendaciones para hacer de este trabajo un logro científico. Especialmente a: Dra. Adriana Paola Franco Bacca, Dr. Fernando Cervantes-Alvarez, Dra. Elizabeth Ortiz Vázquez, Dr. Jesús Manuel Ramon Sierra, Dr. Victor Rejón, Dra. María Leopoldina Aguirre Macedo y el Dr. Juan José Alvarado Gil.
- A los sinodales: Dra. Patricia Quintana, Dra. Guadalupe Ayora Talavera, Dr. Juan José Alvarado Gil y Dr. Román Ernesto Castro Rodríguez, cuyas acertadas recomendaciones ensalzaron la calidad científica de los resultados obtenidos.
- Agradezco a los técnicos de los equipos de avanzada con los que cuenta el CINVESTAV, especialmente al Dr. Víctor Rejón (SEM), Daniel Aguilar (DRX) y Dr. Santiago González (FT-IR, TGA y DSC).
- Por último y no menos importante, agradezco infinitamente al CINVESTAV-Mérida y al Conacyt por la beca obtenida, gracias a estas instituciones mexicanas, por ayudar a construir modalidades de superación al máximo nivel como el programa doctoral donde me encuentro, y del cual me siento infinitamente orgullosa.

TABLA DE CONTENIDOS

<u>1.1 ABSTRACT.....</u>	<u>- 10 -</u>
<u>1.2 RESUMEN</u>	<u>- 11 -</u>
<u>1.3 RESUMEN ILUSTRATIVO.....</u>	<u>- 12 -</u>
<u>1.4 INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	<u>- 13 -</u>
1.4.1 OBJETIVO GENERAL.....	- 17 -
1.4.2 OBJETIVOS PARTICULARES	- 17 -
<u>2. INTRODUCCIÓN CAPÍTULO I</u>	<u>- 20 -</u>
<u>2.1 BIOTEXTILES.....</u>	<u>- 21 -</u>
2.1.1 ESTRUCTURAS TEXTILES	- 22 -
<u>2.2 MATERIALES TEXTILES MULTIFUNCIONALES.....</u>	<u>- 24 -</u>
2.2.1 MATERIALES TEXTILES HÍBRIDOS.....	- 25 -
<u>2.3 APLICACIONES Y AVANCES EN BIOTEXTILES</u>	<u>- 26 -</u>
2.3.1 CIRUGÍA GENERAL	- 26 -
2.3.2 SISTEMA CARDIOVASCULAR	- 26 -
2.3.3 VENDAJES.....	- 27 -
2.3.4 EMPAQUES DE ALIMENTOS	- 28 -
2.3.5 VESTIMENTA	- 28 -
<u>2.4 PROPIEDADES DE LA PLATA (AG)</u>	<u>- 30 -</u>
2.4.1 FENÓMENO PLASMÓNICO	- 31 -

TABLA DE CONTENIDOS

<u>2.5 METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS: EL MÉTODO DEL POLIOL</u>	<u>- 36 -</u>
2.5.1 MODIFICADORES DE SUPERFICIE: POLIVINILPIRROLIDONA	38 -
<u>2.6 MATERIALES AGNPS@TEXTIL: APLICACIONES Y PERSPECTIVAS.....</u>	<u>- 41 -</u>
2.6.1 SELECCIÓN DE MATERIALES.....	41 -
2.6.2 CELULOSA	42 -
2.6.3 POLIPROPILENO	45 -
<u>2.7 PROPIEDADES BACTERICIDAS DE COMPOSITOS AGNPS@SUSTRATO</u>	<u>- 48 -</u>
2.7.1 ASPECTOS GENERALES DE LAS BACTERIAS.....	50 -
<u>2.8 PROPIEDADES TÉRMICAS DE COMPOSITOS AGNPS@SUSTRATO</u>	<u>- 52 -</u>
2.8.1 FACTORES QUE AFECTAN LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	54 -
2.8.2 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN MATRICES POLIMÉRICAS.....	56 -
2.8.3 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN MATRICES POLIMÉRICAS CON RELLENOS.....	58 -
<u>3. INTRODUCCIÓN CAPÍTULO III</u>	<u>- 62 -</u>
<u>3.1. MATERIALES</u>	<u>- 62 -</u>
<u>3.2. FUNCIONALIZACIÓN Y DISEÑO DE TEJIDOS ``INTELIGENTES``</u>	<u>- 63 -</u>
3.2.1. INMOVILIZACIÓN <i>IN SITU</i> DE AGNPS	65 -
3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS AGNPS@TEXTIL	65 -
3.2.3. CINÉTICA DE LIBERACIÓN DE COMPOSITOS AGNPS@TEXTIL.....	66 -
<u>3.3. RESPUESTA TÉRMICA DE COMPOSITOS AGNPS@TEXTIL</u>	<u>- 66 -</u>
<u>3.4. RESPUESTA BACTERICIDA DE COMPOSITOS AGNPS@TEXTIL.....</u>	<u>- 67 -</u>
3.4.1. ENSAYO CON MUESTRAS NATURALES	67 -

TABLA DE CONTENIDOS

3.4.2. ENSAYO CON MUESTRAS DE REFERENCIA.....	- 68 -
<u>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	<u>- 71 -</u>
<u>4.1. FUNCIONALIZACIÓN Y DISEÑO DE TEXTILES ``INTELIGENTES``</u>	<u>- 71 -</u>
4.1.1. MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE FIBRAS DE CELULOSA RECUBIERTAS	- 71 -
4.1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL E INTERACCIÓN INTERFACIAL DE COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA.....	- 76 -
4.1.3. ANÁLISIS COLORIMÉTRICO DE COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA	- 79 -
4.1.4. ANÁLISIS TÉRMICO DE COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA	- 82 -
4.1.5. CINÉTICA DE LIBERACIÓN DE PLATA EN COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA	- 85 -
<u>4.2 RESPUESTA TÉRMICA DE COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA.....</u>	<u>- 90 -</u>
<u>4.3 RESPUESTA BACTERICIDA DE COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA</u>	<u>- 98 -</u>
4.3.1 ENSAYO CON MUESTRAS NATURALES	- 98 -
4.3.2 ENSAYO CON MUESTRAS DE REFERENCIA.....	- 102 -
<u>5.1. FUNCIONALIZACIÓN Y DISEÑO DE TEXTILES ``INTELIGENTES``</u>	<u>- 108 -</u>
5.1.1. MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE FIBRAS DE POLIPROPILENO RECUBIERTAS	- 108 -
5.1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL E INTERACCIÓN INTERFACIAL EN COMPOSITOS AGNPs@POLIPROPILENO	- 114 -
5.1.3. ANÁLISIS COLORIMÉTRICO DE COMPOSITOS AGNP@POLIPROPILENO.....	- 116 -
5.1.4. ANÁLISIS TÉRMICO DE COMPOSITOS AGNPs@CELULOSA	- 118 -
<u>6.1 CONCLUSIONES</u>	<u>- 123 -</u>
<u>6.2 PERSPECTIVAS.....</u>	<u>- 126 -</u>
<u>6.3 REFERENCIAS</u>	<u>- 127 -</u>

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Breve Descripción de las Motivaciones que Dirigieron la Modulación de la Respuesta Térmica y la Respuesta Bactericida en Materiales Textiles. Contexto y Objetivos que Impulsaron el Estudio Especializado de Materiales Textiles Inteligentes Funcionalizados con AgNPs

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 ABSTRACT	10
1.2 RESUMEN	11
1.3 RESUMEN ILUSTRATIVO	12
1.4 INTRODUCCIÓN GENERAL	13
1.4.1 Objetivo General	17
1.4.2 Objetivos Particulares	17

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 Abstract

Through the execution of scientific innovations, “smart materials” are shaping the future of technology by interacting and responding to changes in our environment. To make this a successful reality, the proper selection of components, synthesis procedures, and functional active agents must converge into practical and resource-efficient procedures to lay the foundation for a profitable and sustainable industry. Here we show how reaction time, temperature, and surface stabilizer concentration impact the most promising functional properties in AgNPs@textile multifunctional materials. The selection of a natural textile model (@cellulose) and a synthetic textile model (@polypropylene) allows meticulously to correlate the unique chemical properties of both materials and their interaction with AgNPs. The quality of the coating was characterized and linked to the selected synthesis parameters, with the confirmation of distinctive interaction phenomena between both textile models. The AgNPs@cellulose materials were further studied by a parallel description of “proof of concept” experiments for differential heat transfer (conversion and dissipation properties) and the bactericidal response tested against reference bacteria and natural bacterial populations (from a beach, cenote and swamp of the Yucatan Peninsula). The quantification of the functional responses allowed us to establish the relationship between (i) the size and shape of the AgNPs, (ii) the collective response of their agglomerates and (iii) the thermal barrier role of a surface modifier such as PVP. The procedures and evaluations in this paper allow for a spectrum of synthesis coordinates that facilitate the formulation of application-modulated fabrics, with substantiated examples reflected in “smart packaging”, “smart clothing”, and “smart wound dressings”.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

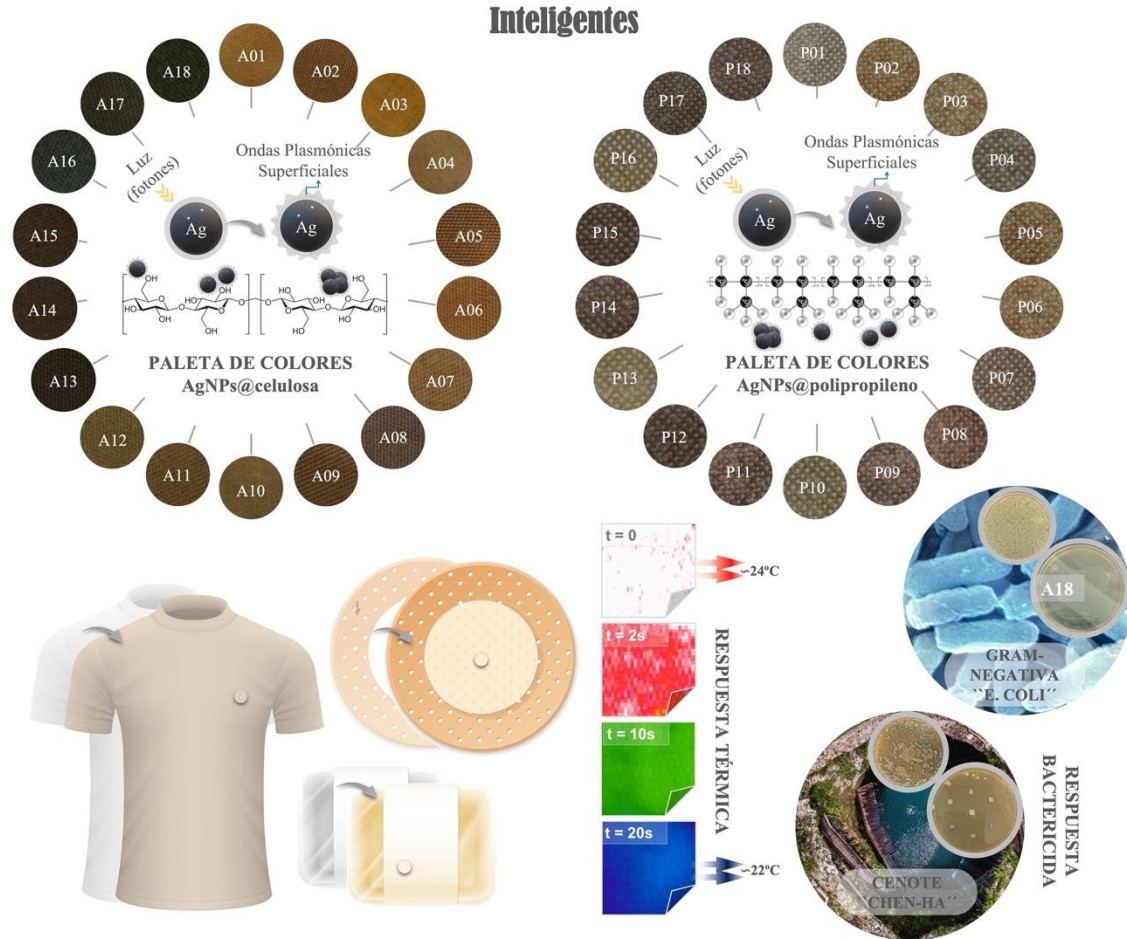
1.2 Resumen

A través de la ejecución de innovaciones científicas, los ``materiales inteligentes`` están dando forma al futuro de la tecnología al interactuar y responder a los cambios en nuestro entorno. Para hacer de esto una realidad exitosa, la selección adecuada de componentes, los procedimientos de síntesis y los agentes activos funcionales deben converger en procedimientos prácticos y eficientes en recursos para sentar las bases de una industria rentable y sostenible. En este trabajo se muestra cómo el tiempo de reacción, la temperatura y la concentración del estabilizador de superficie impactan en prometedoras propiedades multifuncionales de materiales textiles recubiertos con nanopartículas de plata (AgNPs@textil). La selección de un modelo textil natural (@celulosa) y otro sintético (@polipropileno) permite de forma minuciosa correlacionar las propiedades químicas de interfase, exclusivas de ambos materiales en su interacción con las AgNPs. La calidad del recubrimiento se caracterizó y se vinculó a los parámetros de síntesis seleccionados, con la confirmación de fenómenos de interacción distintivos entre ambos modelos textiles. Los materiales AgNPs@celulosa se estudiaron adicionalmente mediante una descripción en paralelo de experimentos de ``prueba de concepto`` para la transferencia diferencial de calor (propiedades de conversión y disipación) y la respuesta bactericida probada contra bacterias de referencia y poblaciones bacterianas provenientes de fuentes naturales (playa, cenote y ciénaga de la Península de Yucatán). La cuantificación de las respuestas funcionales permitió establecer la relación entre (i) el tamaño y la forma de las AgNPs, (ii) la respuesta colectiva de sus aglomerados y (iii) el papel de barrera térmica de un modificador de superficie como el PVP. Los procedimientos y evaluaciones en este trabajo permiten un espectro de coordenadas de síntesis que facilitan la formulación de telas de aplicación modulada, con ejemplos reflejados en ``embalaje inteligente``, ``vestimenta inteligente`` y ``vendaje de heridas inteligente``.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.3 Resumen Ilustrativo

Adaptación De La Transferencia De Calor Y La Respuesta Bactericida En Textiles



Resumen Ilustrativo. El control de parámetros multiscala como la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de modificadores de superficie definen el éxito en la búsqueda de propiedades químicas y físicas que estimulan cualidades multifuncionales nuevas y mejoradas en materiales híbridos (AgNPs@textil). La paleta de muestras obtenida en AgNPs@celulosa revela respuestas individuales de transferencia de calor con actividad antibacteriana simultánea en condiciones ambientales reales, que pueden ser transferibles al modelo AgNPs@polipropileno. Los materiales textiles elaborados pueden servir de plataformas para la fabricación de ``embalaje inteligente``, ``vestimenta inteligente`` y ``vendaje de heridas inteligente``.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.4 Introducción General

La nanotecnología es una herramienta ya consolidada en nuestro entorno. Su uso se ha potenciado cada vez más sobre plataformas de materiales para la creación de nuevos y diversos composites. Para ello, los nanomateriales se “diseñan premeditadamente” para dirigir propiedades especiales a nanoescala^{1,2}. El surgimiento de “materiales inteligentes” ha desarrollado significativamente los límites de la ciencia moderna, brindando capacidades de detección y respuesta a señales del entorno^{3,4}. El punto de inflexión en el que los beneficios de la nanotecnología puedan incorporarse a la vida cotidiana dependerá directamente del desarrollo de métodos sintéticos que sean rentables, sostenibles y que puedan abastecer a este mercado en crecimiento con tecnología eficiente y competente. Todo el potencial de la próxima era industrial dependerá del despliegue de nuevos materiales inteligentes⁴.

Una de las líneas de investigación de esta ciencia emergente está relacionada con la industria alimentaria, que debe garantizar la seguridad alimentaria y buscar soluciones sostenibles para aumentar la vida útil y reducir el desperdicio de alimentos⁵. El “embalaje inteligente” es una opción atractiva para mantener una higiene adecuada, proteger los alimentos durante el transporte y el almacenamiento y, en última instancia, aumentar la vida útil. En esta línea de investigación, las nanofibras con agentes activos incorporados pueden ser potencialmente utilizadas como elementos de construcción y/o refuerzo de compuestos ecológicos para materiales de envasado de alimentos^{6,7}.

El aumento de la temperatura media de la superficie del planeta es otra afectación global no resuelta, donde se registra el aumento en 2º Fahrenheit (1°C) desde finales del siglo XIX, donde la mayor parte del calentamiento se produjo en los últimos 40 años, siendo el 2022 el año más cálido registrado en la historia de la humanidad⁸. El aumento en la frecuencia de enfermedades cardiovasculares y respiratorias es uno de los efectos posiblemente inmediatos en el sector de salud. En sectores sensibles de la población (como los infantes) el impacto se espera sea más pronunciado⁸. La búsqueda de soluciones que atenúen las consecuencias negativas directas de esta tendencia se ha convertido en un objetivo mundial. Actualmente se diseñan textiles inteligentes capaces de gestionar el calor personal para regular la transferencia de calor con un aporte mínimo de energía, en lugar de depender de sistemas de

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

refrigeración o calefacción centralizados^{9,10}. Estos textiles avanzados se convierten en una forma energéticamente eficaz de lograr el confort o la protección térmica del cuerpo humano. Con menos de 10 años de existencia, estamos entrando en la era de la ``vestimenta inteligente``.

Los productos tradicionales de apósitos para heridas, como gasas, tiritas y vendajes, se componen de fibras tejidas y no tejidas de algodón, rayón, polipropileno y poliéster¹¹, que también se pueden funcionalizar para cumplir con las expectativas de los textiles inteligentes. Se han propuesto ``vendajes inteligentes para heridas`` que pueden interactuar con las heridas, sentir y reaccionar a la condición o el entorno de la herida para facilitar la cicatrización de heridas de manera efectiva¹²⁻¹⁷. El mecanismo dinámico y complejo de la cicatrización de heridas incluye etapas de coagulación y homeostasis, inflamación, proliferación y maduración; en heridas crónicas, este es un proceso desregulado que involucra infecciones en el área dañada y aumento de la temperatura corporal¹⁸. Los apósitos termosensibles para heridas con propiedades antimicrobianas ofrecen una solución a estos problemas, en los que la celulosa proporciona una alternativa ideal como sustrato.

Las propiedades excepcionales de la plata metálica, el algodón y el pellón permiten la ingeniería de materiales multifuncionales con capacidad para abordar todas las necesidades mencionadas anteriormente¹⁹⁻²².

El algodón es una fibra textil vegetal y representa la forma natural más pura de celulosa. Este carbohidrato es el polímero más abundante en la biosfera, con una producción mundial de 6,8 millones de toneladas métricas en 2020²³. La modificación versátil de la celulosa por varias rutas sintéticas ha permitido su uso en una variedad de aplicaciones (rellenos, construcción, materiales de revestimiento, laminados, papeles, textiles, películas ópticas, medios de sorción, reguladores de viscosidad e incluso materiales funcionales avanzados)²⁴. Debido a sus características únicas, como ser renovable, biocompatible, morfología de superficie porosa y abundantes grupos funcionales hidroxilos reactivos²⁵, las fibras de celulosa han atraído una atención considerable.

El polipropileno es un producto petroquímico derivado del monómero olefínico propileno. Es el termoplástico más utilizado, y después del etileno ocupa el segundo lugar en producción

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

mundial, fundamentalmente por ser económico y flexible para moldear²⁶. El polipropileno tiene una estructura cristalina con un alto nivel de rigidez y un alto punto de fusión en comparación con otros termoplásticos comerciales^{27,28}. Las telas no tejidas de polipropileno desde 1954 han ganado gran popularidad debido a su baja resistencia a la fusión, baja elasticidad y una amplia ventana a la funcionalización debido a su arquitectura macromolecular lineal y naturaleza semicristalina. El polipropileno textil (conocido en México como pellón) es inocuo para la piel, hipoalergénico, y dependiendo de la técnica de fabricación, puede exhibir un comportamiento superhidrofóbico²⁹. Debido a estas propiedades características, el pellón encuentra aplicaciones domésticas (alfombras, manteles, ropa, etc.), industriales (farmacéutica, automotriz, aviación, militar, etc.), de embalaje (genérico y de alimentos), y otras^{28,30,31}.

Por otro lado, los nanocristales de metales nobles como la plata (Ag), con tamaño y forma controlados, han recibido gran interés en los últimos años debido a las fuertes correlaciones entre el tamaño y forma de un nanocrystal y sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, y catalíticas³². Para los nanocristales de Ag, las aplicaciones dependen en gran medida de sus fascinantes propiedades ópticas conocidas como resonancia de plasmones superficiales locales^{33,34}. En general, las nanopartículas de Ag (AgNPs) se pueden producir mediante varios métodos, incluida la reducción química de iones de plata con o sin agentes estabilizadores.

En este escenario, el ``proceso del poliol'', un término acuñado por Fiévet, Lagier y Figlarz³⁵, se posiciona como una ruta química húmeda potente, escalable y confiable para desarrollar NP metálicas definidas en tamaño, forma, composición y cristalinidad, utilizando polialcoholes que funcionan como solventes y agentes reductores³⁶. El proceso puede ser respaldado por agentes estabilizadores de superficie como la polivinilpirrolidona (PVP) para un control fino del crecimiento coloidal, donde la relación molar con nitrato de plata (AgNO_3) modula las dimensiones y morfologías de las AgNPs³⁷.

La literatura científica de los últimos tres años aglomera varios informes dedicados a los materiales celulósicos recubiertos con AgNPs. Por ejemplo, en 2020 Wu et al.³⁸ reportó el desarrollo de un sensor superóxido de monitoreo de aniones usando AgNPs@celulosa como

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

plataforma; sin embargo, dado que no hay correlación entre la respuesta del material y los parámetros de síntesis, la química y las interacciones físicas que mejoran la detección de O_2^- no se resuelven. En 2021 Atta y Abomelka³⁹ exploraron múltiples propiedades de la celulosa funcionalizada con Ag (actividad antibacteriana, conductividad eléctrica, superhidrofobicidad, actividad catalítica, bloqueo ultravioleta y propiedades de tinción), pero pasan por alto estudios comparativos que podrían revelar los fenómenos detrás de cada respuesta y cómo podría ser modulada. Por su parte en 2022 Nam y col.⁴⁰, profundizan en las excepcionales propiedades de transferencia de calor de los compuestos AgNPs@celulosa, pero con solo dos muestras analizadas, se frustra la posibilidad de proporcionar información sobre cómo la formación de AgNPs y el proceso de recubrimiento influyen en las etapas de respuesta térmica deseadas. A pesar del innegable interés por los materiales textiles inteligentes de celulosa, los informes científicos se centran en resultados concretos que carecen de esquemas de análisis comparativos, lo que hace imposible definir una pauta para la obtención de respuestas inteligentes prediseñadas y dirigidas. La producción a gran escala de biomateriales inteligentes está y estará condicionada por el descubrimiento de metodologías de síntesis fiables, sostenibles y eficientes.

La expansión de la ciencia “inteligente” se verá frenada mientras no se aborden los procedimientos que pulen los materiales científicamente probados. Para correlacionar el procedimiento de elaboración de materiales textiles inteligentes con sus propiedades funcionales, es necesario un análisis de síntesis exploratorio y exhaustivo, que actualmente se encuentra ausente. El presente trabajo diseña una metodología de procesamiento completa para tejidos inteligentes recubiertos con AgNPs con propiedades de respuesta térmica y bactericida simultáneas. El procedimiento involucra un dispositivo de síntesis múltiple y configuraciones de parámetros, cuyo objetivo es encontrar las condiciones ideales para la máxima expresión de la respuesta “inteligente” en compuestos de AgNPs@textil. La relevancia de la química superficial en materiales compuestos de este tipo se evaluó a través de la comparación en paralelo de proceso de funcionalización en un modelo textil natural (@celulosa) y un modelo textil sintético (@polipropileno). Las combinaciones de temperatura, tiempo de reacción y concentración de modificador de superficie permiten las coordenadas de síntesis adecuadas para impulsar las propiedades químicas y físicas, que

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

regulan las propiedades funcionales de ambos materiales. En los materiales AgNPs se caracterizaron dos propiedades de interés: respuesta térmica y respuesta bactericida. Se realizaron experimentos de transferencia de calor con descripciones de etapas de calentamiento y enfriamiento, y se correlacionaron con las diferencias en las condiciones de síntesis de cada material. Nuestro trabajo intenta responder interrogantes sobre el papel que juega el PVP en los procesos de recubrimiento textil. A su vez, se realizó una prueba de confrontación antibacteriana con poblaciones de bacterias obtenidas de tres depósitos naturales de agua (playa, cenote y ciénaga) de la Península de Yucatán como prueba de concepto que va mucho más allá de la clásica evaluación doble cinética entre grupos bacterianos fundamentales (Gram-positivos y Gram-negativos, también abordados aquí).

1.4.1 Objetivo General

Correlacionar los parámetros de síntesis y la respuesta inteligente en materiales textiles multifuncionales a través de una descripción de las propiedades químicas y físicas que impactan en aplicaciones antimicrobianas y de transferencia de calor.

1.4.2 Objetivos Particulares

- Establecer una metodología completa de síntesis para la funcionalización de AgNPs sobre modelos textiles como las fibras de algodón y polipropileno (AgNPs@celulosa y AgNPs@polipropileno).
- Caracterizar las propiedades químicas y físicas que identifican los materiales AgNPs@celulosa y AgNPs@polipropileno utilizando técnicas combinadas como DRX, espectroscopía Raman, análisis térmico por TGA, SEM, ICP-MS, respuesta óptica y técnicas de transferencia de calor.
- Correlacionar las coordenadas de síntesis con las propiedades de recubrimiento de AgNPs sobre fibras textiles naturales (@celulosa) y sintéticas (@polipropileno)
- Explorar la transferencia de luz a calor en materiales AgNPs@celulosa mediante el estudio de transientes de excitación con cámara IR para su posterior proyección a aplicaciones termo-dirigidas.
- Evaluar las propiedades bactericidas en materiales AgNPs@celulosa para su posterior proyección hacia aplicaciones antimicrobianas, a partir de modelos bacterianos de referencia: *S. aureus* y *E. coli*.
- Evaluar las propiedades bactericidas de materiales AgNPs@celulosa en ambiente natural como prueba de concepto de su capacidad antimicrobiana, a partir de poblaciones bacterianas de tres recursos naturales de la Península de Yucatán

CAPÍTULO II

ESTADO DEL ARTE

Descripción Crítica del Estado Actual del Conocimiento en **Materiales Textiles Inteligentes**. Aspectos Relevantes para la Funcionalización Exitosa de AgNPs en Modelos Textiles:

i) celulosa y ii) polipropileno

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

2. INTRODUCCIÓN CAPÍTULO II	20
2.1 BIOTEXTILES	22
2.1.1 Estructuras Textiles	23
2.2 MATERIALES MULTIFUNCIONALES	25
2.2.1 Materiales Textiles Híbridos	26
2.3 APLICACIONES Y AVANCES EN BIOTEXTILES	26
2.3.1 Cirugía General	27
2.3.2 Sistema Cardiovascular	27
2.3.3 Vendajes	28
2.3.4 Empaques de Alimentos	28
2.3.5 Vestimenta	29
2.4 PROPIEDADES DE LA PLATA (AG)	29
2.4.1 Fenómeno Plasmónico	30
2.5 METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS: EL MÉTODO DEL POLIOL	35
2.5.1 Modificadores de Superficie: Polivinilpirrolidona	37
2.6 MATERIALES AGNPS@TEXTIL: APLICACIONES Y PERSPECTIVAS	40
2.6.1 Selección de Materiales	40
2.6.2 Celulosa	41
2.6.3 Polipropileno	43
2.7 PROPIEDADES BACTERICIDAS DE COMPOSITOS AGNP@SUSTRATO	46
2.7.1 Aspectos Generales de las Bacterias	48
2.8 PROPIEDADES TÉRMICAS DE COMPOSITOS AGNP@SUSTRATO	50
2.8.1 Factores que Afectan la Conductividad Térmica	52
2.8.2 Conductividad Térmica en Matrices Poliméricas	54
2.8.3 Conductividad Térmica en Matrices Poliméricas con Rellenos	56

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

2. Introducción Capítulo I

La nanotecnología ofrece herramientas para crear materiales inteligentes y sofisticados con potencial para superar algunos de los retos globales actuales. La atención médica y la medicina modernas, la producción de energía, y la detección y reducción de la contaminación son algunos de los sectores con desafíos pendientes. Por ejemplo, se pueden diseñar sensores multifuncionales basados en nanotecnología (químicos, ópticos y eléctricos) que pueden detectar selectivamente pequeñas cantidades de compuestos tóxicos. A su vez, con apoyo de adsorbentes de base nanométrica se puede capturar estos contaminantes del medio ambiente^{22,41}.

El procedimiento de funcionalización superficial con nanopartículas (NPs) permite a los materiales híbridos exhibir propiedades completamente diferentes, y se reconocen con el nombre de materiales "inteligentes"^{3,4,42}. Bajo esta premisa, se puede alcanzar una gama superior de materiales que contribuyan a mitigar los problemas globales mencionados. La modificación superficial adecuada puede mejorar las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y biológica de los materiales, pero también dotarlos de nuevas características únicas⁴³.

Sin embargo, los principales desafíos de las aplicaciones de materiales inteligentes multifuncionales están asociados con la conversión de estas ideas o prototipos en productos finales. La producción industrial de nanomateriales inteligentes plantea muchos problemas diferentes como: el escalamiento, la respuesta general a las condiciones de variables externas, la degradación y toxicidad de los nanoproductos, y el alto costo de las pruebas antes de la producción final. El estudio gradual de los fenómenos que dominan cada función en materiales inteligentes permitirá acercar a la industria hacia técnicas y metodologías válidas para producciones costo-beneficiosas.

El presente capítulo establece el estado del arte de materiales textiles multifuncionales y que:

- i) resume aspectos importantes sobre los textiles seleccionados en el trabajo y su proyección hacia productos avanzados;
- ii) detalla el uso de la nanotecnología en metodologías de funcionalización de fibras;
- iii) y describe los fenómenos que participan en las respuestas térmicas y bactericidas de materiales tipo AgNPs@textil.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

2.1 Biotextiles

Las fibras textiles son el conjunto de filamentos o hebras susceptibles de ser usados para formar hilos, y de éstos, los tejidos^{44,45}. El proceso de distribución y organización de las fibras puede ser mediante hilado, o mediante otros procesos físicos o químicos. Así, la fibra termina constituyendo la estructura básica de todos los materiales textiles.

Las fibras textiles se pueden clasificar en⁴⁶:

1. Origen natural: animal (generalmente fibras proteicas); vegetal (generalmente celulósicas); mineral (asbestos, fibra de vidrio y fibra de metales preciosos).
2. Origen artificial: proteicas (derivadas de proteínas animales: el «lanital» de caseína de la leche); celulósicas (que sustituye a la «seda artificial»); algínicas (rayón alginato).
3. Origen sintético: por policondensación (poliamida, PET y poliéster); por polimerización (fibras acrílicas, polivinílicas, del polietileno o del polipropileno); aramidas; microfibras; fibra de carbono.

Los avances en los métodos de hilado de fibras, las tecnologías de ensamblaje de telas y los tratamientos de modificación de superficies han dado lugar a numerosas nuevas formas de aplicación de este material. Los biomateriales textiles, o biotextiles como también se definen, son estructuras textiles fibrosas, permanentes o temporales, creadas a partir de materiales sintéticos o naturales que se utilizan en un entorno biológico *in vivo*, *ex vivo* o *in vitro* como dispositivo médico para la prevención, el tratamiento o el diagnóstico de una lesión o enfermedad^{2,46}. Los biotextiles, por tanto, sirven para mejorar la salud o condición médica y brindar confort y bienestar del paciente.

El campo de los biotextiles se encuentra en la intersección de las disciplinas de la ciencia de polímeros, la tecnología textil, la ingeniería biomédica, la ciencia de superficies, la biomecánica, la biología celular, la anatomía humana y la fisiología. La colaboración entre estos diferentes campos es necesaria para emprender una investigación significativa y desarrollar dispositivos biomédicos innovadores que mejoren la salud, el bienestar y la calidad de vida. Por ejemplo, los textiles a base de fibra pueden proporcionar estructuras porosas delgadas, fuertes, flexibles y livianas que tienen excelentes propiedades de fatiga; un

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

área de superficie deseable para la administración de fármacos y la unión celular; la capacidad de plegarse o comprimirse en un volumen pequeño para entrega menos invasiva a través de un catéter; la capacidad de tolerar la aguja y otros daños iatrogénicos; y fomentar la infiltración de células en la estructura para una biocompatibilidad aceptable^{1,47-49}.

2.1.1 Estructuras Textiles

Si bien las fibras textiles naturales y fabricadas están hechas de una amplia gama de materiales, incluidos metales (ej., acero inoxidable) y materiales cerámicos (ej., vidrio), la mayoría de las fibras de interés para los científicos de biomateriales se derivan de polímeros formadores de fibras naturales y sintéticas⁴⁸⁻⁵⁰.

Para poder hilar o convertir un determinado polímero en una fibra manufacturada, su química debe cumplir con ciertos requisitos estructurales^{2,44,46}:

1. Peso molecular intermedio a alto (rango de aproximadamente 20 000 a 250 000 Da).
2. Cadena polimérica lineal con ausencia de grupos laterales voluminosos, entrecruzamientos o cadenas laterales.
3. Habilidad para formar rápidamente estructuras ordenadas o cristalinas cuando se solidifican del fundido o cuando precipitan de la solución. Esto depende de la regularidad de la unidad de repetición para permitir un empaquetado compacto entre las cadenas.
4. El nivel de enlace intermolecular y el nivel de organización de la cadena debe ser alto para evitar que las cadenas poliméricas formen una estructura alineada y ordenada al contraerse o estirarse.

Después de producir una fibra o hilo, esta se transforma en una estructura textil para obtener las propiedades mecánicas y biológicas deseadas. Las estructuras biotextiles típicas utilizadas para aplicaciones médicas incluyen tejidos, tejidos de punto, trenzas y telas no tejidas (**Figura 1**)⁴⁶. El término tejido se utiliza para describir una configuración textil en la que los hilos estructurales primarios están orientados a 90° entre sí. Hay muchos tipos de construcciones tejidas que incluyen tejidos lisos, de sarga, satinados y de gasa de vuelta. Las construcciones tejidas de punto se hacen entrelazando hilos en filas horizontales (gales) y columnas verticales (hiladas) de puntadas. Son más suaves, más flexibles y fácilmente

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

conformables, y tienen mejores características de manipulación que las estructuras tejidas. Por definición, un material textil no tejido es una estructura producida directamente a partir de fibras sin el paso intermedio de producción de hilo. Las fibras discontinuas cortas o las fibras continuas largas se unen o entrelazan entre sí mediante acción mecánica, hidráulica o térmica, o mediante el uso de un adhesivo o disolvente, o una combinación de estos enfoques.

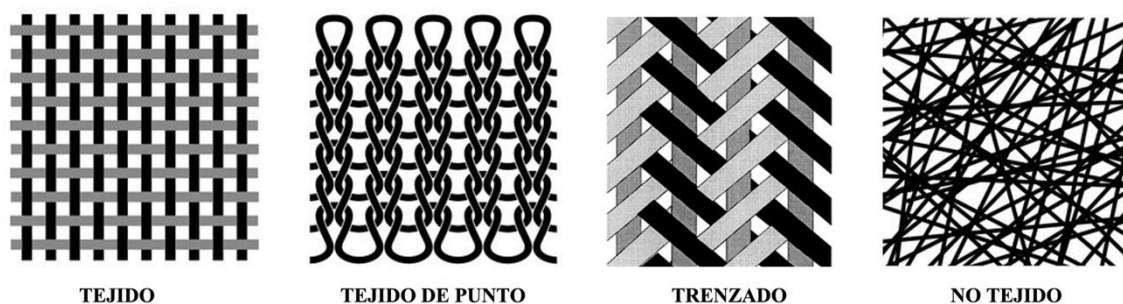


Figura 1. Configuraciones de estructuras textiles típicas. Se representan estructuras tipo tejido, tejido de punto, trenzado y no tejido.

Dentro de cada una de estas configuraciones, existen variaciones. Por ejemplo, las telas tejidas suelen ser más resistentes y dimensionalmente más estables, y pueden fabricarse con porosidades más bajas o mejor permeabilidad al agua/sangre en comparación con los tejidos de punto, pero son más rígidas, menos flexibles y más difíciles de manipular y suturar. Los tejidos de punto tienen mayor permeabilidad y flexibilidad que los diseños tejidos y son más fáciles de suturar, pero pueden dilatarse después de la implantación. Las trenzas tienen altas propiedades de tracción longitudinal, pero pueden ser inestables cuando están sujetas a cargas de torsión. Cada tipo de construcción tiene atributos positivos y negativos y, en la mayoría de los casos, la elección final representa un compromiso entre las propiedades de fabricación deseadas y reales.

Los pasos de procesamiento finales se conocen como acabado. El hilo de partida puede contener aditivos como el dióxido de titanio, que se utiliza como deslustrante para aumentar la cantidad de luz reflejada⁴. Normalmente estos aditivos se encuentran integrados dentro de la fibra hilada y, por lo tanto, no se pueden eliminar durante el acabado. Otros acabados superficiales incluyen aceite mineral o de silicona como lubricantes de hilo, y exigen

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

procedimientos de lavado con base acuosa especialmente diseñados o técnicas de limpieza con disolventes orgánicos para garantizar una eliminación completa.

El proceso de desarrollo de un nuevo producto biotextil implica la comprensión de los materiales o polímeros, los elementos o fibras, los componentes o hilos y la arquitectura jerárquica asociada con la fabricación textil, así como la modificación o acabado de superficies.

2.2 Materiales Textiles Multifuncionales

Los materiales inteligentes representan una clase especial de materiales en los que una o más propiedades se modifican para responder al entorno externo^{3,4,42,45}. Las propiedades novedosas de los materiales inteligentes se asocian principalmente con su capacidad para adaptarse a los cambios ambientales externos, incluidos la temperatura, el pH, la luz, la humedad y la composición de los fluidos.

Dado que el desarrollo de la nanotecnología se ha expandido vertiginosamente, se han abierto nuevas posibilidades inexploradas para la aplicación de tales materiales inteligentes. Los nanomateriales inteligentes pueden ser orgánicos (principalmente NPs basadas en polímeros), inorgánicos (metal, óxido de metal, NPs de metaloides) e híbridos^{4,51}. El extraordinario potencial de dichos nanomateriales resulta principalmente de su funcionalización superficial, lo que puede proporcionar una mejora significativa de sus propiedades actuales y/o el diseño de otras nuevas.

La funcionalización de polímeros con NPs es una tendencia aún creciente. La fuerza impulsora detrás de estos procedimientos de modificación es el deseo de sofisticar las propiedades de los materiales conocidos. El desarrollo de técnicas de funcionalización de superficies ha contribuido no solo al aumento del interés de los científicos en este tema, sino también al intento de controlar y comprender las propiedades de dichas NPs funcionalizadas.

Dependiendo del tipo de polímero, características de las NPs, ruta de síntesis y propiedades obtenidas, las aplicaciones potenciales pueden cambiar drásticamente. El uso de polímeros en la etapa de funcionalización permite proporcionar soporte y resistencia mecánica a las

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

NPs, lo que se traduce en una mayor durabilidad y un uso prolongado. Además, limita la liberación accidental de NPs al medio ambiente y su pérdida durante el uso debido a la agregación. La amplia biblioteca científica de polímeros permite hacer una elección que tenga en cuenta las propiedades deseadas, como porosidad adecuada de la estructura, humectabilidad, estabilidad química y biológica, resistencia mecánica y térmica, así como biocompatibilidad o biodegradación⁴³.

2.2.1 Materiales Textiles Híbridos

Los materiales textiles inteligentes engloban compuestos avanzados y materiales híbridos con estructuras novedosas, que en conjunto con la investigación de las relaciones estructura-propiedad-desempeño, se han convertido en la base de la búsqueda de estos composites. Los recubrimientos híbridos en este sentido pueden mejorar significativamente las propiedades del material^{1,2,46}. En general, el material textil recubierto exhibe nuevas características, por lo que los recubrimientos se utilizan en varios campos, como la biomedicina, los sensores, la industria alimentaria, etc. El tamaño del mercado global de textiles inteligentes creció de \$ 3,4 billones en 2022 a \$ 4,5 billones en 2023, a una tasa de crecimiento anual compuesto del 32,8 %, con expectativas de topar los \$ 12 billones en 2027⁵².

Los recubrimientos híbridos se definen como materiales hechos de al menos dos compuestos que juntos mejoran sus funciones². Es posible clasificarlos según sus componentes, que pueden consistir en materiales inorgánicos modificados por moléculas orgánicas o moléculas orgánicas modificadas por materiales orgánicos. El número de recubrimientos aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA, de sus siglas en inglés Food and Drug Administration) ha aumentado significativamente durante la última década, lo que indica una necesidad creciente de materiales con nuevas propiedades específicas deseables⁵³.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

2.3 Aplicaciones y Avances en Biotextiles

2.3.1 Cirugía General

Los biotextiles en cirugía general encuentran dos aplicaciones principales: i) las mallas de reparación de tejidos y ii) las suturas quirúrgicas. Varias formas de telas de malla porosa se utilizan como material de soporte en la reparación de hernias y prolapsos o como parches de tejido. Las construcciones tradicionales están tejidas por urdimbre a partir de monofilamentos de polipropileno o poliéster o membranas de ePTFE, preferidas por sobre los hilos multifilamento ya que son más resistentes a las infecciones. Al igual que con otras estructuras textiles, se pueden diseñar varias propiedades en la malla para cumplir con los objetivos de diseño, que pueden incluir mayor flexibilidad, mayor resistencia, menor espesor, manejo mejorado y mejor fuerza de sujeción de la sutura^{2,46}.

Las suturas comerciales son monofilamentos o estructuras de multifilamentos trenzados, y pueden fabricarse con materiales naturales como seda, colágeno o materiales sintéticos como nylon, poliéster, polipropileno y acero inoxidable^{2,46}. Entre las innovaciones recientes relacionadas con las suturas, está la creación de la sutura barbada, que permite anastomosar tejidos sin necesidad de hacer un nudo. El concepto imita la pluma del puercoespín, por lo que las púas orientadas sobresalen de la superficie del monofilamento y se entrelazan mecánicamente con el tejido circundante⁵⁴.

2.3.2 Sistema Cardiovascular

Los biotextiles desarrollados para usos cardiovasculares incluyen aplicaciones tales como: anillos de sutura de válvulas cardíacas, anillos de anuloplastia que brindan estabilidad dimensional a válvulas cardíacas incompetentes, injertos vasculares e injertos de stent endovascular. Los criterios ideales para una prótesis vascular exitosa incluyen los siguientes requisitos: disponible en diferentes formas y tamaños; esterilizable; facilidad de manejo y suturabilidad; los bordes cortados sin desprendimiento; hemostático; baja tasa de infección; curación rápida; dimensionalmente estable; no trombogénico; y biocompatible^{2,46}.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

Ningún biomaterial por sí solo puede cumplir con todos estos requisitos, pero las estructuras textiles que son flexibles, porosas, livianas y biocompatibles satisfacen la mayoría de estos criterios⁴⁸. Las estructuras tejidas pueden proporcionar hemostasia y estabilidad dimensional, mientras que los dispositivos tejidos son más flexibles, fáciles de manipular y suturar, y fomentan una cicatrización rápida^{48,49}. Actualmente, debido a la alta trombogenicidad y complicaciones derivadas, no existe ningún producto comercial exitoso que satisfaga completamente esta necesidad del mercado. Las actividades de investigación actuales están dirigidas hacia el desarrollo de injertos de base biológica, con materiales de superficie modificada y construcciones de ingeniería de tejidos^{48,49,55}.

2.3.3 Vendajes

Otra aplicación común de los biotextiles y la tecnología de fibra es en vendajes para heridas y materiales hemostáticos. Sus funciones principales son servir como barrera física para prevenir infecciones y promover la absorción de humedad y la coagulación de la sangre^{4,46}. La gasa de algodón tejida se ha utilizado tradicionalmente como vendaje para heridas debido a su capacidad superior de absorción de humedad y coagulación de la sangre. Sin embargo, dado que está compuesto de fibras cortas de celulosa, se adhiere a la herida y provoca infección y trauma al retirarlo⁵⁶.

Otros materiales, como poliéster, polipropileno, nailon y rayón viscosa, junto con la adición de antibióticos, factores de crecimiento y diferentes tipos de NPs se han combinado con celulosa absorbente para fabricar apósitos para heridas eficaces¹¹. Un ejemplo de una estructura laminada en capas pudiera incluir una barrera exterior protectora de poliéster o polipropileno con una capa interior absorbente a base de celulosa. Los pacientes que han sufrido quemaduras graves o úlceras diabéticas crónicas requieren normalmente de un injerto de piel temporal para protegerse contra infecciones y mantener la hidratación antes de un trasplante dérmico autólogo. Para tales pacientes, vendajes multifuncionales híbridos pudieran ser una solución aún pendiente para el tratamiento de heridas crónicas^{12,14,17}.

En las últimas décadas, el uso excesivo de antibióticos ha provocado la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos y una disminución de la eficacia de los antibióticos tradicionales. El Centro para el Control de Enfermedades y prevención (CDC, de sus siglas en inglés

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

Communicable Disease Center) estima que la cantidad de personas que enfrentan resistencia a los antibióticos en los Estados Unidos crece cada año, alcanzando las cifras sólo en 2017 de 2,8 millones de infecciones resistentes a los antibióticos y 35 000 fallecimientos, de los cuales 12 800 fueron a consecuencia de la bacteria *Clostridium difficile*⁵⁷. El uso de materiales híbridos multifuncionales que apoyen en soluciones alternas al uso de antibióticos podría renovar y diseñar tratamientos dirigidos que eviten las consecuencias fatales.

2.3.4 Empaques de Alimentos

La creciente demanda de una mayor vida útil de los alimentos frescos, así como la necesidad de protección contra las enfermedades transmitidas por los alimentos, impulsaron el desarrollo de envases antimicrobianos para alimentos^{4,46,58}. Entre los métodos más eficientes se encuentra la combinación de materiales orgánico-inorgánico, siendo habitualmente NPs metálicas incrustadas en polímeros. Las AgNPs, en particular, tienen actividades antimicrobianas, antihongos, antilevaduras y antivirales y pueden combinarse con polímeros comestibles y no degradables para el envasado activo de alimentos⁷.

Uno de los principales problemas en el procesamiento de comida es la protección contra las enfermedades transmitidas por los alimentos. Las estadísticas en temas de salud pública demuestran que sigue siendo un tema de preocupación. La CDC estima que el impacto de las enfermedades transmitidas por los alimentos resulta cada año en al menos 1 de cada 6 estadounidenses enferman (o 48 millones de personas), 128 000 son hospitalizados y 3 000 mueren por enfermedades transmitidas por los alimentos^{59,60}. Los empaques inteligentes para alimentos capaces de reaccionar y eliminar la contaminación microbiana se proponen como el siguiente nivel de seguridad para una experiencia culinaria óptima .

2.3.5 Vestimenta

En el mercado textil existen enormes oportunidades para ampliar la funcionalidad y el rendimiento de los productos de vestimenta. El advenimiento de los nanotextiles inteligentes revolucionará la ropa que usamos, los muebles de nuestros hogares y los materiales utilizados en la industria^{41,49,55}. Los nanoproductos textiles a partir de fibras nanocompuestas, desde nanofibras hasta nanorrevestimientos poliméricos inteligentes de alto rendimiento, se están

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

abriendo camino en aplicaciones avanzadas de alto rendimiento. El marco versátil de procesamiento de los textiles permite la incorporación de nuevas funcionalidades en varias etapas de producción: en el nivel de hilado de fibra, durante la formación de hilo/tejido o en la etapa de acabado. La selección adecuada de sustrato y relleno permitirá la integración a un nuevo material híbrido con aspecto y sensación de tela necesarias para mantener el confort del usuario.

El tamaño del mercado mundial de prendas de vestir con nanotecnología tiene una proyección de crecimiento de 5,75 billones de dólares en 2022 a 7,16 billones de dólares en 2023 a una tasa de crecimiento anual del 24,6%²⁶. Los textiles, al ser una interfaz omnipresente y universal, resultan el sustrato ideal para integrar sensores para monitorear simultáneamente al usuario y el entorno. Estos materiales poliméricos han demostrado ser una excelente plataforma para incorporar dispositivos de detección, monitoreo, procesamiento de información; y para reaccionar a las condiciones o estímulos ambientales de fuentes mecánicas, térmicas, químicas, eléctricas o magnéticas^{41,49,50}. Se pueden clasificar en ``tejidos inteligentes pasivos``, capaces de detectar las condiciones ambientales, y ``textiles inteligentes activos`` que son tanto actuadores como sensores, como prendas termorreguladoras que mantienen la temperatura corporal del usuario⁴⁵.

Los materiales textiles híbridos pueden actuar como filtro de patógenos (bacterias, virus), gases tóxicos o sustancias venenosas o nocivas en el aire. El personal médico, los bomberos, los servicios de emergencia o el personal militar podrían beneficiarse de prendas de protección fabricadas con materiales nanocompuestos⁴⁵. Al estar distribuidas uniformemente en matrices poliméricas, las NPs pueden transportar carga y aumentar la dureza y la resistencia a la abrasión; pueden transferir el estrés de las matrices poliméricas y mejorar la resistencia a la tracción de las fibras compuestas; pueden tener superficies hidrofóbicas impermeables sensibles a cambios de temperatura para mantener el confort interno del usuario; pueden fabricarse en una amplia paleta de colores sin intermediación de colorantes optimizando por ejemplo métodos de camuflaje; pueden tener propiedades de autolimpieza mediante capacidad antimicrobiana o antivírica para mejorar la protección en condiciones particularmente adversas como guerra biológica^{40,45,48-50,55,61-63}. La nanotecnología puede ofrecer una amplia gama de soluciones que brindan productos de cobertura líderes.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

2.4 Propiedades de la Plata (Ag)

La plata es un metal maleable, dúctil y precioso, que está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero su abundancia en la corteza terrestre es baja (0,05 ppm) comparada con otros metales. Los estados de oxidación más comunes de la plata son 0 y +1, aunque también se conocen otros (+2 y +3)^{32,64,65}. En la **Figura 2** se resumen algunas propiedades relevantes de este material.

Se ha reconocido que la configuración electrónica del orbital externo 5s1 de la plata permite formar sales/complejos de plata (I) con una amplia variedad de contraiones (haluro, sulfuro, nitrato, óxido, compuestos de acetiluro, cianoderivados y olefina)³². El nitrato de plata (AgNO₃) es un sólido cristalino transparente, fotosensible, que se disuelve fácilmente en medios acuosos (por ser un dieléctrico polar), y es el precursor de excelencia para la preparación de nanocompuestos de plata.

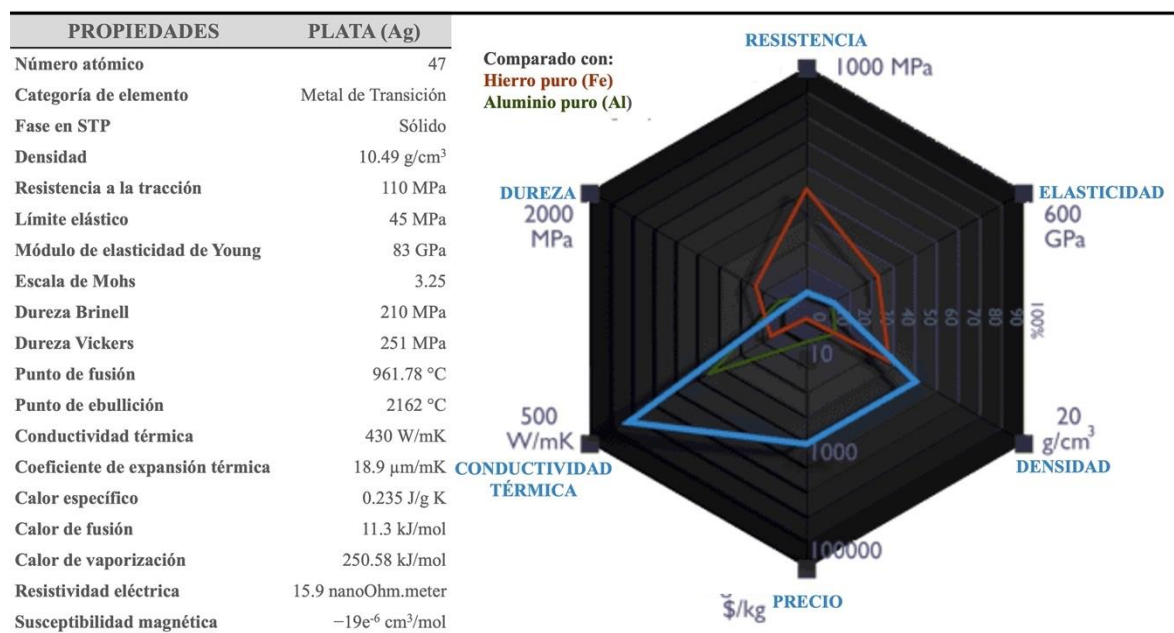


Figura 2. Propiedades químicas y físicas de la plata (Ag) resumidas en una tabla (sección izquierda) y en comparación con hierro (Fe) y Aluminio (Al) (sección derecha)⁶⁵.

Las NPs coloidales de plata son partículas finas de Ag⁰ metálica que se conocen desde hace al menos 120 años. Por lo general, estas se sintetizan mediante la reducción de plata soluble con agentes reductores y apoyo, en algunos casos, de un agente estabilizador apropiado⁶⁶. El

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

agente estabilizador agregado juega un papel crucial para prevenir el crecimiento y la agregación de las AgNPs formadas. El proceso de reducción se puede llevar a cabo tanto en disolventes acuosos como orgánicos^{32,67,68}. Sin embargo, una síntesis práctica y reproducible de AgNPs es mucho más difícil de lo esperado debido a la dependencia de sus diferentes morfologías y tamaños de cristal con las condiciones de reacción, como concentraciones, agentes reductores, temperatura y aditivos^{67,69}. Dependiendo de las condiciones de reacción, existen numerosos tipos de nanoplata que se han documentado en la literatura, incluidas esféricas, bipirámides, discos, varillas, cubos, prismas, anillos, plaquetas, prismas triangulares y partículas octaédricas^{64,69,70}. Debido a los diferentes tamaños y morfologías, la nanoplata posee propiedades químicas, físicas y ópticas únicas en comparación con la plata metálica a granel.

Las propiedades notables de las AgNPs se atribuyen principalmente a dos factores: i) las propiedades superficiales y ii) los fenómenos cuánticos, que afectan la reactividad química propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas de estos materiales⁷¹. Debido a sus propiedades químicas y biológicas únicas, las AgNPs son altamente atractivas para las industrias de productos de consumo, tecnología alimentaria, textiles/telas, catálisis y medicina.

2.4.1 Fenómeno Plasmónico

Las nanoestructuras entre 1 - 100 nm han atraído un interés cada vez mayor debido a sus fascinantes propiedades y aplicaciones, que son complementarias o superiores a las del mismo material a granel⁷². Gran parte de este interés está impulsado por la creciente experiencia en métodos de fabricación que permiten nuevas formas de realizar nanoestructuras con composición, tamaño y forma controlados⁷³⁻⁷⁵. El desarrollo de metodologías sintéticas ha avanzado hasta un nivel en el que se pueden estudiar nanoestructuras con la calidad, cantidad y rendimiento indispensables para la investigación sistemática de sus propiedades peculiares.

El comportamiento plasmónico es un concepto físico que describe la oscilación colectiva de los electrones de conducción en un metal (o un semiconductor dopado)⁷⁶. No existe una descripción explícita sencilla para explicar el comportamiento de un plasmón en NPs

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

metálicas, es por ello se utilizan descripciones fenomenológicas. Muchos metales (p. ej., metales alcalinos y metales nobles como Au y Ag) pueden ser tratados como sistemas de electrones libres cuyas propiedades electrónicas y ópticas están determinadas básicamente por los electrones de conducción^{77,78}. En el modelo de Drude-Lorentz, los electrones de un metal se denotan como un plasma dada la libertad relativa de estos al moverse a distancias medias considerables. Bajo la irradiación de una onda electromagnética, los electrones libres son impulsados por el campo eléctrico para que oscilen coherentemente a una frecuencia propia del sistema. En dicho acoplamiento los electrones resuenan absorbiendo energía del campo electromagnético del fotón convirtiéndola de forma efectiva en fonones^{74,79}.

Desde el trabajo pionero de Gustav Mie en 1908, se ha reconocido durante casi un siglo que la interacción de la luz con los electrones libres en una AgNP puede dar lugar a oscilaciones colectivas comúnmente conocidas como plasmones de superficie excitados por el campo eléctrico de la luz incidente en condición de resonancia (**Figura 3**)⁸⁰⁻⁸³, y que son los responsables de los perfiles en los espectros de extinción (dispersión y absorción) de las AgNPs.

Los atractivos de estos plasmones radican en su potencial para confinar la luz a la interfaz metal/dieléctrico, lo que a su vez genera intensos campos electromagnéticos locales y amplifica enormemente la señal débil típica de la dispersión Raman o generación de un segundo armónico⁸⁴⁻⁸⁶. El confinamiento espacial de la luz en una estructura de dimensiones inferiores a la longitud de onda también permite eludir el límite de difracción óptica, que surge porque la resolución de una lente óptica es igual a la longitud de onda dividida por la apertura numérica, lo que permite la realización fotónica a nanoescala⁷⁸.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

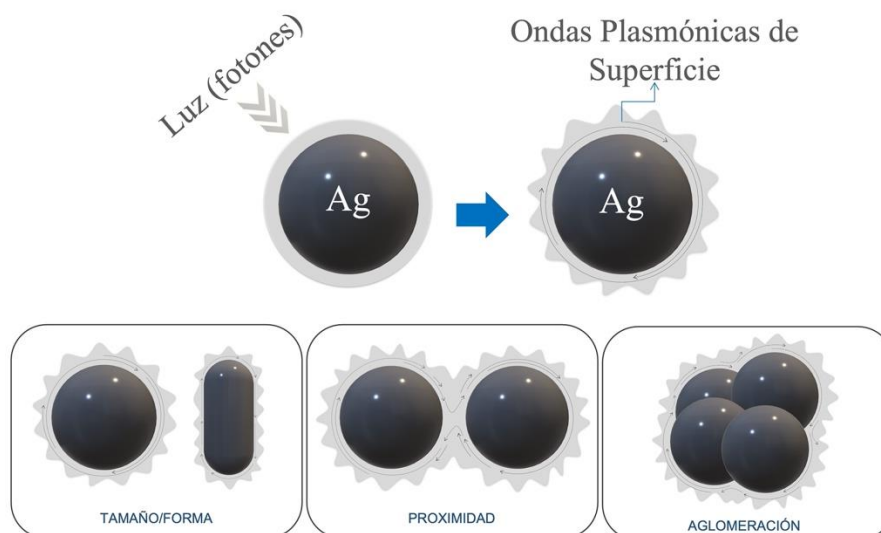


Figura 3. Comportamiento plasmónico de AgNPs a partir de la interacción con la luz incidente. Se describen las tres propiedades fundamentales que determinan el fenómeno: el tamaño y morfología, la proximidad entre NPs y el grado de aglomeración.

Cuando la luz se transmite a través de una abertura con dimensiones laterales mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz ($\sim 10^3$ para un orificio de 150 nm de diámetro), la eficiencia decae considerablemente porque los fotones tienen que usar un mecanismo ineficiente para transitar. Sin embargo, si el orificio se fabrica con una película delgada de plata, los plasmones superficiales que se propagan pueden activarse en la película metálica para mejorar sustancialmente la transmisión de la luz en las longitudes de onda de resonancia^{78,86,87}. La comprensión de este fenómeno permite mejorar en gran medida el rendimiento de varios tipos de dispositivos fotónicos. Sobre la base de este mecanismo, varios grupos han utilizado AgNPs sobre sustratos para demostrar detección óptica sin contacto^{81,86,88-90}. La sensibilidad de un sensor óptico de este tipo dependerá en gran medida del tamaño, forma, composición, estructura, proximidad y aglomeración de las NPs.

Cuando sobre una matriz periódica de AgNPs existen espacios abiertos, la luz se acopla a los modos plasmónicos superficiales en la interfaz de entrada y decae exponencialmente a lo largo del sustrato. Esta propagación provoca una transferencia de energía hacia la interfaz de salida donde los modos se excitan y luego se desacoplan en luz que se propaga libremente. Los espectros de transmisión muestran picos en las longitudes de onda donde se excitan los modos del plasmón de superficie (**Figura 4**)⁷².

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

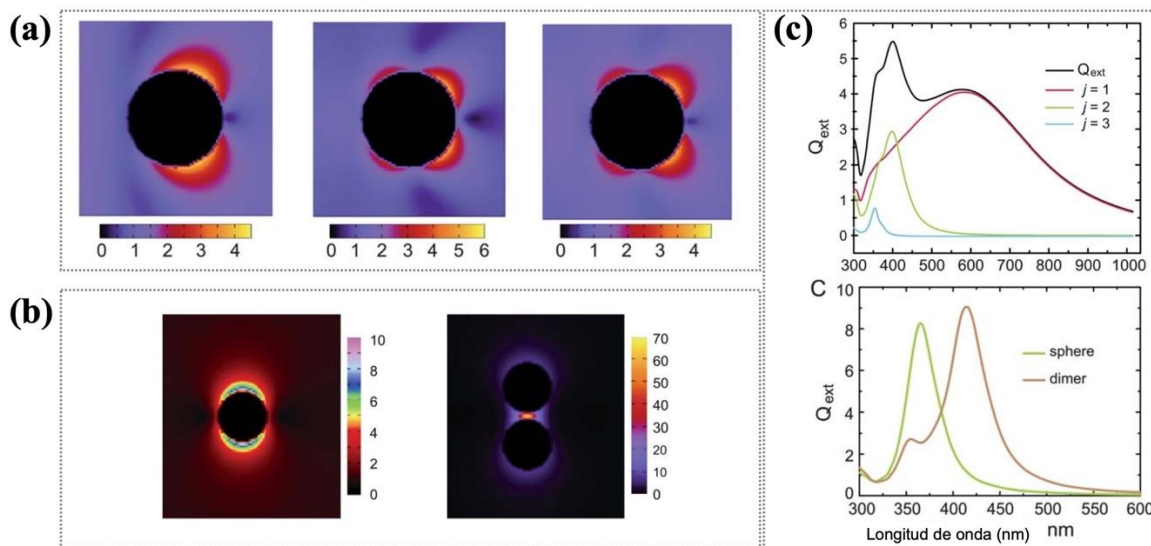


Figura 4. Coronado y col.⁷² ilustraron el comportamiento del fenómeno LSPR en AgNPs. (a,c) Se resumen imágenes con la distribución de la intensidad del campo eléctrico alrededor del NP correspondiente a $j = 1, 2, 3$, respectivamente, cuando el NP se ilumina desde la izquierda con una onda plana en la longitud de onda resonante de cada modo. (b) Se muestran resultados del acoplamiento plasmónico producido por un par de NP esféricas del mismo diámetro (25 nm) separadas por 5 nm.

Se ha demostrado tanto teórica como experimentalmente que una cadena lineal de AgNPs puede canalizar el flujo de energía electromagnética a distancias de cientos de nanómetros sin pérdidas significativas. El principal requisito es que estas NPs estén separadas por espacios lo suficientemente estrechos para permitir el acoplamiento de campo cercano entre los modos resonantes asociados con NPs individuales^{72,83,88}.

Cuando un campo electromagnético se propaga en un medio de material a granel, las partículas cargadas se ponen en movimiento y comienzan a irradiar. Con la frecuencia correcta de campo, el movimiento mecánico oscilatorio de partículas cargadas se acopla a las oscilaciones del campo electromagnético generando los denominados polaritones. Si las cargas en movimiento son iones, el movimiento mecánico corresponde a oscilaciones de red (fonones) y los polaritones se denominan entonces fonón-polaritones⁹¹.

En el caso de un metal, cuando un movimiento colectivo de los electrones libres de valencia se acopla al campo electromagnético, se forma un plasmón-polaritón. Debido a que el campo electromagnético debe tener la frecuencia y la longitud de onda correctas para impulsar los electrones de manera resonante, este fenómeno también se denomina resonancia de plasmón

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

de superficie (SPR, de sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance)^{83,88}. Un plasmón-polaritón particular que corresponde al movimiento longitudinal de los electrones en una interfaz metal-dieléctrica se denomina polaritón de plasmón superficial (SPP, de sus siglas en inglés Surface Plasmon Polariton). Los SPP se propagan en la interfaz como ondas electromagnéticas unidas a la superficie (es decir, su intensidad es máxima en la interfaz y decae exponencialmente tanto en el metal como en el dieléctrico)^{80,92}.

Los SPP también pueden tener lugar en NP metálicos, pero allí no pueden propagarse libremente. En cambio, están confinados a la geometría del NP y, por lo tanto, las condiciones resonantes dependen no solo del metal y el dieléctrico circundante, sino también del tamaño y la forma exactos del NP, así como de la polarización del campo con respecto al NP^{75,83}. Estas resonancias de plasmones se denominan resonancias de plasmones superficiales localizados (LSPR, de sus siglas en inglés Localized Surface Plasmon Resonance). Las variaciones de estos parámetros dan lugar a diferentes modos de plasmón denominados dipolo, cuadrupolo, octupolo y $2n$ multipolo, según el número n de cargas superficiales opuestas inducidas. Cada plasmón produce una distribución de carga superficial diferente en la NP y, por lo tanto, una distribución de campo eléctrico característica alrededor^{81,91,93}.

Hay seis características fundamentales de los LSPR que son cruciales para sus aplicaciones⁸³:

1. Respuesta espectral: Cada modo LSPR tiene frecuencia propia
2. Absorción mejorada: Las NP metálicas resonantes son absorbentes de luz muy eficientes.
3. Generación de calor: Dado que las NP metálicas son emisores de luz muy ineficientes, casi toda la energía absorbida se convierte en calor.
4. Dispersión mejorada: La sección transversal de dispersión de una NP metálica también se mejora en la frecuencia LSPR. Dependiendo del tamaño de la NP, puede dominar la dispersión o la absorción.
5. Distribución específica del campo eléctrico alrededor de la NP: Cada modo de plasmón genera un campo eléctrico específico alrededor del NP

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

6. Direccionalidad: La interacción de un modo de plasmón con la luz tiene un patrón angular específico. La luz será absorbida o dispersada con distintas eficiencias según la dirección y en sinergia con el tamaño.

La combinación de estas propiedades define la idoneidad de las NP metálicas para distintas aplicaciones. En la práctica, las estructuras plasmónicas metálicas pueden servir como interconexiones y pueden adoptarse potencialmente para crear fotónica integrada a escala de redes totalmente ópticas. Se anticipa que el acoplamiento SPR será tan importante como las uniones p-n, permitiendo la realización fotónica a nanoescala, donde los dispositivos ópticos pueden reducirse a dimensiones de menos del 10% de la longitud de onda del espacio libre^{88,91}.

2.5 Metodologías de Síntesis: el Método del Poliol

Hoy en día, se utilizan métodos para la síntesis de nanocompuestos que se pueden dividir en dos grupos principales. El primero se refiere a un enfoque "descendente", ya que utiliza tecnologías litográficas avanzadas para la reducción de las dimensiones de las partículas hasta el rango nanométrico. El segundo grupo, el enfoque "ascendente", utiliza principalmente técnicas de condensación a partir de vapor y de síntesis en dispersión coloidal⁹⁴. Por medio de estrategias ascendentes de síntesis, se han desarrollado exitosas metodologías de nanofabricación para influir sobre el tamaño, el número de átomos en la superficie frente al interior, y los efectos de confinamiento cuántico.

Un primer ejemplo de control de NPs es la síntesis mediada por polioles de AgNPs a partir de AgNO₃. El término "proceso de polioles" fue utilizado por primera vez a finales de los años ochenta por Fiévet, Lagier y Figlarz^{35,36,95,96} como una ruta de síntesis en fase líquida para obtener metales finamente divididos a partir de sus óxidos, hidróxidos o sales en polialcoholes. En esta metodología, un compuesto inorgánico sólido adecuado, como por ejemplo nitrato de plata, se disuelve o suspende en un poliol líquido (por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol o una mezcla de ambos). Posteriormente, el sistema se agita y se calienta a una temperatura determinada para dar inicio a la reacción⁹⁷⁻⁹⁹.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

La característica principal del mecanismo de reacción es que la reducción procede a través de la solución en lugar de la fase sólida. Por lo tanto, las NPs metálicas se forman por nucleación y crecimiento a partir de la solución. Según este mecanismo, el poliol actúa como disolvente del compuesto inorgánico de partida debido a la constante dieléctrica bastante alta ($\epsilon = 37$) de estos medios orgánicos. La dispersión dieléctrica del etilenglicol sigue el comportamiento de Cole-Cole mientras que para el propilenglicol obedece al comportamiento simple de Debye¹⁰⁰. Sin embargo, aunque el mecanismo exacto de nucleación se encuentra pobremente descrito en la literatura científica, algunos trabajos han brindado elementos claves para el control fino de formación de NPs.

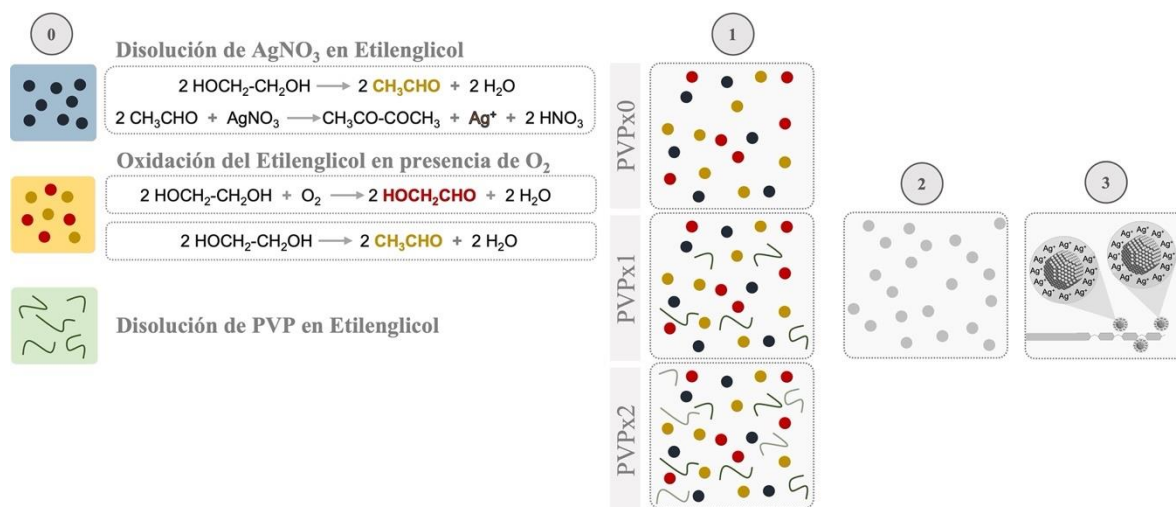


Figura 5. Ilustración del posible mecanismo de reacción del método poliólico. (0) La reacción inicia con la reducción de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) a glicolaldehído (CH_3CHO) por mediación del nitrato de plata (AgNO_3) y el oxígeno (O_2). (1) La reacción se desarrolla cuando los reactivos se combinan y (2) surge un estallido de clusters de AgNPs en ausencia (PVPx0) o presencia (PVPx1 y PVPx2) de un modificador de superficie. (3) En presencia de fibras textiles la disminución de la tensión superficial en la interfase favorece la nucleación heterogénea rápida de las NPs sobre el material.

La metodología de síntesis poliólica inicia desde el momento de preparación de los reactivos de AgNO_3 y etilenglicol (**Figura 5**). Se ha detectado que el AgNO_3 es particularmente soluble en etilenglicol. La reducción autocatalítica de iones de metales nobles como la Ag se ha reportado anteriormente, donde, en un medio como el etilenglicol se confirma la catálisis de la oxidación a glicolaldehído. A su vez, el propio etilenglicol es un líquido inodoro, incoloro, viscoso e higroscópico, que en presencia de oxígeno se reduce a glicolaldehído. Las posibles moléculas de H_2O del medio de reacción (etilenglicol) son eliminadas por calentamiento

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

prolongado (hasta 60 min), lo cual también afianza la formación de moléculas de glicualdehído, listas para reaccionar cuando se añaden los reactivos restantes. Por tanto, el glicualdehído se consolida como el reductor primario real de la reacción⁹⁸.

Con el reductor primario identificado, es posible evaluar su papel en la generación de nanoestructuras de formas específicas. Durante la reacción, la concentración de Ag aumenta y se eleva hasta la saturación donde ocurre la nucleación. Esta condición da como resultado la formación de muchos clústeres en un breve estallido. Estos crecen rápidamente y la concentración del metal se reduce a un punto por debajo de la concentración de nucleación, pero lo suficientemente alta como para permitir que ocurra el crecimiento de partículas a una velocidad que consume todo el metal generado¹⁰¹. Por lo tanto, las partículas obtenidas en condiciones experimentales estándar están formadas por núcleos que aparecieron espontáneamente aproximadamente al mismo tiempo^{64,67,69,70}. En particular, debido a la temperatura relativamente alta utilizada en el proceso de síntesis (entre 100 - 200°C), el movimiento browniano es el mecanismo dominante para las partículas, elevando la movilidad de los átomos en su superficie. En consecuencia, se mejora la probabilidad de colisión de partículas, adhesión y posterior coalescencia¹⁰².

A pesar de los numerosos avances de las metodologías y la promesa de nuevas aplicaciones, aún existen lagunas en la comprensión fundamental de la síntesis de AgNPs. En un proceso de síntesis típico, los cristales semilla pueden crecer con la ayuda de un modificador de superficie o direccionador de estructura que determina la forma de la nanoestructura final^{67,103}. Aunque existe una gran cantidad de evidencia experimental que indica que estos agentes pueden desempeñar un papel fundamental en la producción selectiva de varias nanoestructuras, su función exacta resulta difícil de esclarecer.

2.5.1 Modificadores de Superficie: Polivinilpirrolidona

Los tratamientos con moléculas orgánicas en síntesis poliólica ha demostrado su función protectora para prevenir la sinterización de coloides. Entre ellos, la poli(N-vinilpirrolidona) o PVP, permite con una dosis crítica inhibir la formación de enlaces de partículas de plata con plata por impedimentos estéricos. La presencia de este agente en la interfase sólido/líquido no interfiere con el proceso de deposición superficial de difusión de plata, ya

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

que las partículas crecen hasta un tamaño definido¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. Además de esta actividad estérica estabilizadora, el PVP es un homopolímero cuya unidad individual contiene un grupo amida. Los átomos de N y O de este grupo polar probablemente presentan fuerte afinidad por los iones de plata y la plata metálica^{107,108}.

Una macromolécula de PVP en solución, que muy probablemente adopte una conformación de espiral pseudoaleatoria, puede participar en alguna forma de asociación con los átomos metálicos, aumentando así la probabilidad de formación del núcleo¹⁰⁹. Cabe señalar que el etilenglicol también puede actuar como agente protector, pero en el proceso de polioles no es capaz de evitar la sinterización de las partículas debido a las altas temperaturas requeridas para la reacción.

La presencia de PVP también disminuye el tamaño medio de las partículas. Este efecto puede explicarse según el mecanismo de reacción descrito anteriormente. Debido a la presencia de PVP, la tasa de nucleación espontánea aumenta y se forma un mayor número de núcleos durante el estallido de nucleación¹⁰⁹. El PVP como macromolécula ocupa un volumen inicial con una superficie que sirve de sitio de nucleación disminuyendo la tensión interfacial y por lo tanto el trabajo para generar la nueva fase en el seno del medio de dispersión^{95,110}. Por lo tanto, el número de partículas finales también aumenta y, para una cantidad dada de metal precipitado, el tamaño medio de las partículas disminuye¹¹¹.

Varias líneas de investigación han evidenciado que los agentes de protección como el PVP dictan esencialmente el procedimiento sintético para la formación de diferentes nanoestructuras de forma/tamaño anisotrópico^{99,112,113}. Un ejemplo de un sistema de este tipo es el crecimiento de nanovarillas de Ag (AgNW) a partir de cristales semilla que se nuclean a través de la reducción de la sal de AgNO₃ en etilenglicol y crecen con la asistencia del PVP^{37,114}. En la síntesis de NPs coloidales, el PVP muestra una alta eficiencia como agente tensioactivo y estabilizador porque actúa como un reductor del ion plata, participa en la nucleación y ayuda a estabilizar las partículas en crecimiento, evitando que se aglomeren¹⁰¹.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

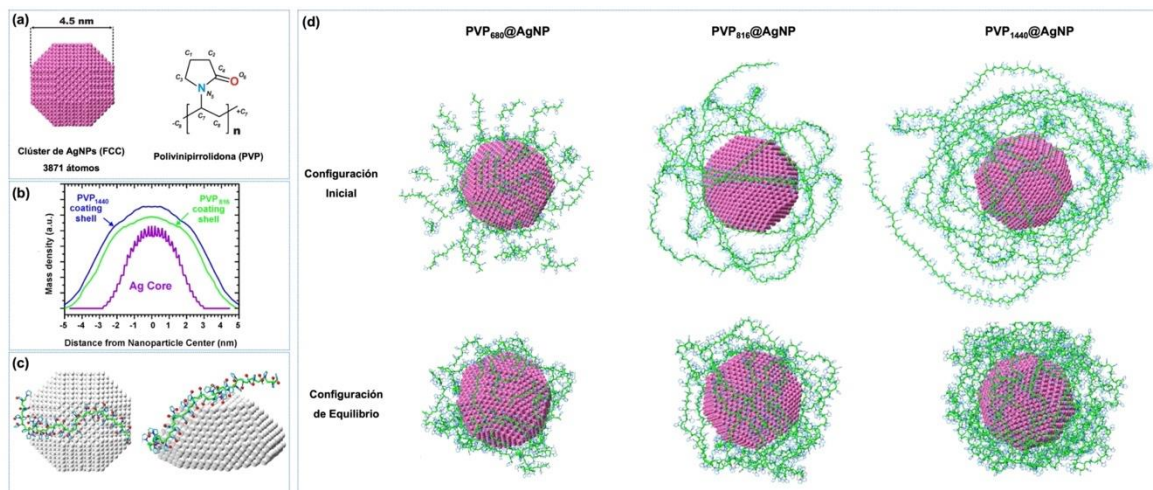


Figura 6. Kyrychenko y col.¹¹⁵ ilustraron un modelo atómico de interacción entre el PVP y el clúster de Ag por simulaciones de dinámica molecular. (a) Se ilustra un clúster típico de AgNPs organizado en un octaedro truncado fcc con un diámetro promedio de 4,5 nm (izq.) y la estructura del monomérica del polímero PVP (der.). (b) Estructura interna de PVP₁₄₄₀@AgNP. (c) Disposición estructural de la cadena de PVP adsorbida en la superficie del núcleo de Ag según simulaciones MD de PVP₁₄₄₀@AgNP en medio acuoso (los átomos de oxígeno del carbonilo se identifican como los principales sitios de anclaje de PVP en la superficie de Ag, esferas rojas). (d) Instantáneas representativas de simulaciones MD de PVP₆₈₀@AgNP, PVP₈₁₆@AgNP y PVP₁₄₄₀@AgNP en solución acuosa.

El esqueleto del polímero de vinilo forma un dominio hidrofóbico, que rodea las partículas de metal, mientras que los grupos colgantes hidrofílicos del polímero interactúan con el agua o el solvente polar, es decir, el efecto estérico del polímero en la superficie de las partículas de metal previene a las partículas de la aglomeración. Kyrychenko y col.¹¹⁵ (ver **Figura 6**), estudiaron por simulación atómica y dinámica molecular la interacción PVP@AgNPs, comprobando que para lograr un recubrimiento saturado y efectivo de PVP alrededor del núcleo de plata del diámetro dado (4,5 nm) se requiere una longitud de cadena de PVP de al menos 2 600 – 2 800 unidades.

Utilizando los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT, de sus siglas en inglés Density Functional Theory), la interacción PVP@Ag parece estar dominada por la atracción de van der Waals (vdW) y el anillo de 2-pirrolidona (2P), fundamentalmente a través del átomo de oxígeno. A nivel de segmento, el PVP se une más fuertemente a Ag (100) que a Ag (111) debido a un equilibrio sensible a la superficie entre la unión directa y las fuerzas vdW. A nivel de cadena, la unión de segmentos correlacionados conduce a una fuerte preferencia de unión por Ag (100). Aunque la atracción vdW a menudo se describe como ``no

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

específica'', los pares de átomos de corto alcance son los que más contribuyen a la interacción total vdW. Además, un uso combinado de espectroscopía Raman asistida de superficie (SERS, de sus siglas en inglés Surface Enhanced Raman Spectroscopy) y cálculos DFT han permitido identificar sitios de unión de PVP hacia las superficies de plata cristalina. El grupo carbonilo de la N-metil-2-pirrolidiona se identifica como el principal sitio de anclaje responsable de la adsorción de PVP en la superficie de Ag, preferiblemente a través de los electrones no enlazantes¹¹⁵.

2.6 Materiales AgNPs@textil: Aplicaciones y Perspectivas

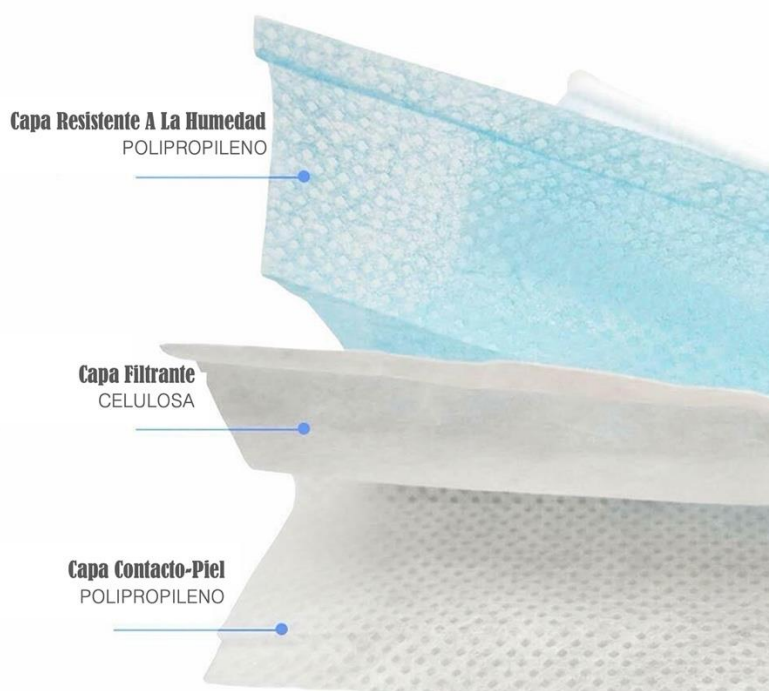
2.6.1 Selección de Materiales

La enfermedad del coronavirus 2019 (COVID-19) ha arrasado el mundo y todavía aflige a la sociedad. Los respiradores faciales filtrantes (FFR, de sus siglas en inglés Filtering Facepiece Respirators) y las máscaras faciales se utilizaron como plataformas de protección individual para reducir la exposición a partículas en el aire. Sin embargo, las mascarillas fueron y siguen siendo el método de preferencia adoptado por el público general.

Las mascarillas o cubrebocas faciales son dispositivos desechables (**Figura 7**) y holgados que proporcionan barreras físicas para separar la boca y la nariz del usuario de los posibles contaminantes del entorno circundante. Una mascarilla facial típica consta de diferentes combinaciones de capas de algodón (para atrapar partículas grandes); y capas de polipropileno con diferentes espesores (para proteger al usuario de partículas infecciosas)¹¹⁶.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

Figura 7. Estructura por capas de una mascarilla facial desechable típica. Los cubrebocas tricapas, como también se conocen, constan de una capa protectora resistente a la humedad (compuesta por polipropileno), una capa filtrante (compuesta por celulosa) y una capa biocompatible para contacto con piel (compuesta por polipropileno)



Con la rápida aparición de enfermedades infecciosas, como la COVID-19, se mantiene un gran interés en el uso de mascarillas quirúrgicas y respiradores N95 como parte de procedimientos de prevención de infecciones. El presente trabajo es parte de un proyecto integral que explora modelos factibles y prácticos para la funcionalización de materiales textiles. Este proyecto coincide con el inicio de la pandemia, por lo que se aprovechó esta área de oportunidad para estudiar la funcionalización de los materiales textiles utilizados en el producto médico de mayor consumo en dicho momento: el cubrebocas. Por tal motivo, los materiales textiles de celulosa y polipropileno fueron de interés para ser utilizados como modelos textiles naturales vs sintéticos. Es importante resaltar, que el presente trabajo reconoce que independientemente de la alta difusión de ambos materiales a consecuencia de la pandemia, por si solos tienen una fuerte presencia en el mercado textil internacional en una amplia gama de productos de uso cotidiano.

2.6.2 Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante en la biosfera, con una producción mundial de $\sim 1,5 \times 10^{12}$ toneladas al año, comparable a las reservas planetarias de las principales fuentes fósiles y minerales²⁵. Además del interés científico que suscita la celulosa desde hace tiempo,

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

su uso como materia prima renovable y biodegradable en diversas aplicaciones es una solución propuesta al reciente reto industrial de resolver con éxito los problemas medioambientales y de reciclado. La estructuración versátil de la celulosa mediante diversas vías de modificación, que incluyen métodos físicos y químicos, ha permitido su uso en abundantes aplicaciones (por ejemplo: rellenos, materiales de construcción y revestimiento, laminados, papeles, textiles, películas ópticas, medios de sorción, reguladores de la viscosidad e incluso materiales funcionales avanzados)¹¹⁷.

La celulosa está distribuida por toda la naturaleza en plantas, animales, algas, hongos y minerales. Sin embargo, la principal fuente de celulosa proviene de fibras vegetales. El género *Gossypium*, de la familia de las malváceas *Malvaceae*, son las plantas encargadas de producir estas fibras suaves y esponjosas que crecen en cápsula, comúnmente conocidas como algodón. Esta fibra es casi pura en celulosa (> 90%), y puede contener otros pequeños porcentajes de ceras, grasas, pectinas y agua²⁵.

Independientemente de la fuente, la celulosa está formada por unidades de anillo de D-glucopiranososa en la configuración ⁴C₁-silla, que representa su conformación de menor energía. Dichas unidades están unidas por enlaces β(1,4) glicosídicos que dan lugar a un giro alternativo del eje de la cadena de celulosa por 180°. La celobiosa, con una longitud de 1,3 nm, puede considerarse la unidad repetitiva de la celulosa. Existen tres grupos hidroxilos reactivos en cada unidad de anhidroglucosa dentro de la cadena de celulosa: un grupo primario en C6, y dos grupos secundarios en C2 y C3 que están situados en el plano del anillo (**Figura 8**)^{24,25}.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

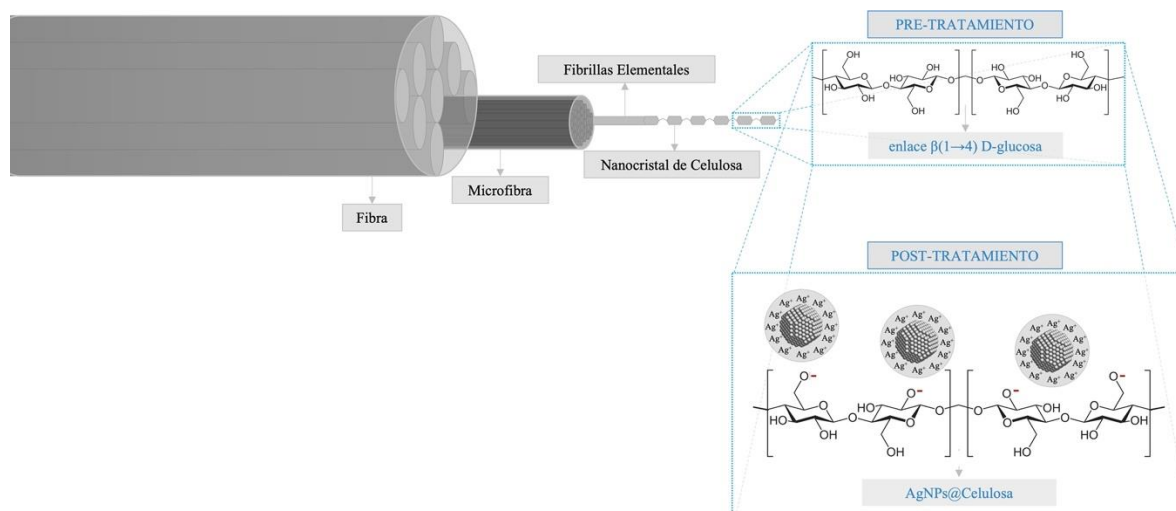


Figura 8. Representación esquemática de la estructura de la fibra de celulosa y su interacción con AgNPs a consecuencia del tratamiento poliólico. Cada nanocrystal de celulosa representa dos unidades de glucosa enlazadas por un puente $\beta(1,4)$ glicosídico. Se ejemplifica interacción la propuesta en la literatura científica para materiales AgNPs@celulosa, a través de los grupos hidroxilos del compuesto.

La celulosa posee varios sistemas de enlaces de hidrógeno, que influyen significativamente en sus propiedades. Las zonas hidrofóbicas de la celulosa (alrededor de los átomos de C) tiene influencia en las propiedades generales de la fibra, incluida la solubilidad. Los tres grupos hidroxilo del AGU, los átomos de oxígeno del anillo de D-glucopiranososa y el enlace glucosídico interactúan entre sí dentro de la cadena o con otra cadena de celulosa mediante la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. Los enlaces de hidrógeno dan lugar por tanto a diversas disposiciones tridimensionales^{25,117}.

La celulosa se organiza en conjuntos paralelos de cristalitas elementales, que se organizan en fibras mediante enlaces de hidrógeno. Mientras que las zonas de menor orden o regiones no cristalinas contienen giros entre cadenas vecinas, los cristalitas ordenados empaquetan cadenas de celulosa plegadas en dirección longitudinal. Las regiones menos ordenadas muestran una densidad relativamente menor y una orientación más aleatoria. Las cadenas de celulosa se organizan como una unidad fibrilar básica, las llamadas fibrillas elementales, que se han descrito con una longitud de 100 nm y una dimensión lateral característica de 1,5 - 3,5 nm. Dichas fibrillas elementales se ensamblan a su vez como haces fibrilares, denominados microfibrillas, con anchuras comprendidas entre 10 y 30 nm. También se forman bandas microfibrilares, del orden de 100 nm de anchura y longitudes de cientos de nanómetros o

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

incluso de unas pocas micras²⁵ (ver **Figura 8**). Estas arquitecturas fibrilares son características tanto de las fibras nativas como de las artificiales. Sin embargo, en las paredes celulares de las plantas, una vaina de celulosa amorfa, rodeada de hemicelulosas, recubre las microfibrillas. Las fibras de distintas procedencias presentan morfologías y dimensiones diferentes.

Los recientes avances en nanotecnología han proporcionado nuevos conocimientos sobre los agentes antimicrobianos y han llevado al desarrollo de nanomateriales funcionales con propiedades químicas y físicas únicas. Las NPs antimicrobianas se han incorporado de manera efectiva a los tejidos celulósicos, entre las cuales la plata (Ag) ha llamado mucho la atención por sus propiedades de resonancia de plasmones superficiales junto con fuertes efectos inhibidores y antimicrobianos en un amplio espectro de bacterias^{118,119}.

Los tejidos híbridos AgNPs@celulosa con alto valor añadido y rendimiento, se han diseñado para dotar a los tejidos de algodón de múltiples funciones, como la autolimpieza, la protección UV, la conductividad eléctrica, conductividad térmica y la capacidad antimicrobiana^{19,23,118,120}.

2.6.3 Polipropileno

El polipropileno se produce y utiliza en grandes cantidades desde 1957, sin embargo, fue en 1954 la primera síntesis catalítica de polipropileno isotáctico (iPP) utilizando la combinación de catalizadores Ziegler¹²¹. La necesidad ininterrumpida de producción de este material se debe a su estereo-regularidad y polimorfismo estructural. El crecimiento de la demanda global de iPP continúa siendo liderado y se espera que aumente de 60 millones de toneladas en 2015 a 120 millones de toneladas para 2030. El mercado de polipropileno es el segundo negocio de polímeros más grande del mundo (el polietileno es el primero) y representa más del 25% de la demanda mundial de polímeros¹²².

La cadena del polipropileno forma una disposición helicoidal, que recuerda a una escalera de caracol a medida que cristaliza, debido a la presencia del grupo metilo colgante. Los polímeros con grupos voluminosos estrechamente espaciados tienden a formar una hélice para empaquetar átomos muy juntos sin distorsionar los enlaces a lo largo de la cadena. Las

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

cadena helicoidales se pliegan hacia adelante y hacia atrás para formar estructuras delgadas, ordenadas, parecidas a placas o cintas, llamadas laminillas. Las láminas típicas son de 20 a 500 Å, y de $\sim 10^5$ Å en dimensiones laterales. Las laminillas están conectadas por regiones amorfas, llamadas "puntos de unión", que resultan de irregularidades en la cadena del polímero²⁸ (**Figura 9**). Los puntos de unión brindan flexibilidad y resistencia al impacto. La densidad de la fibra dependerá de la temperatura de cristalización y de los métodos de procesamiento.

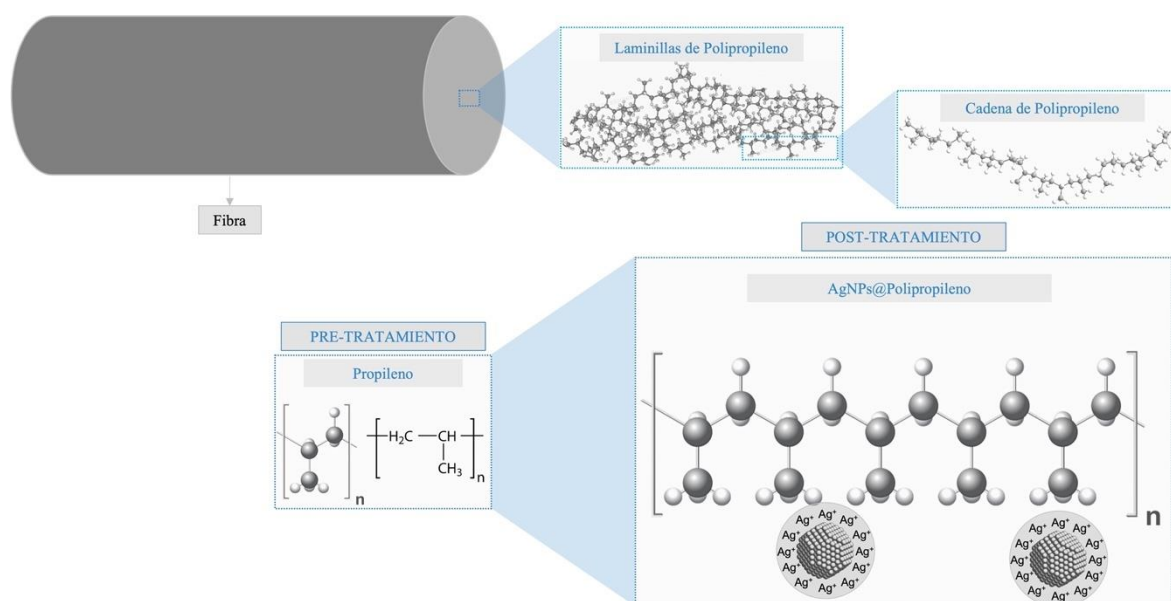


Figura 9. Representación esquemática de la estructura de la fibra de polipropileno y su interacción con AgNPs a consecuencia del tratamiento poliólico. Se ejemplifica la interacción propuesta en la literatura científica para materiales AgNPs@polipropileno, a través de los grupos metilos del compuesto.

El polipropileno puede coexistir en diferentes formas morfológicas, dependiendo de las condiciones de cristalización, como presión, temperatura y velocidad de enfriamiento. La cristalización del polímero en ausencia de fuerzas externas permite que las cadenas se organicen al azar, sin una dirección preferida. Sin embargo, si el polímero se somete a una tensión externa (como la flexión), inmediatamente después de la cristalización (mientras aún retiene calor), las cadenas se alinean en la dirección de la tensión externa. La orientación puede ser uniaxial, en la que el material se contrae y estira en una dirección (dirección de la máquina), o biaxial, en la que el material se estira en dos direcciones (dirección de la máquina

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

y dirección transversal). La orientación uniaxial se usa para películas delgadas y fibras, a una temperatura ligeramente por debajo de la temperatura de fusión (120 - 160°C).

Los monofilamentos son cintas de polipropileno compuestas de un solo filamento extruido producido por hilado por fusión. Los tamaños de los monofilamentos oscilan entre 75 y 5 000 denier (1 denier = peso en gramos de 9 000 m de fibra) y se utilizan para tejer productos semi-rígidos, con alta resistencia al desgaste y a la tracción, siendo un termoplástico de uso común²⁸.

El polipropileno se usa ampliamente en la producción de fibras, para su uso en alfombras, cuerdas y cordeles, textiles, interiores de automóviles, geotextiles, productos no tejidos como pañales y otras aplicaciones. La acción absorbente del polipropileno lo hace útil por ejemplo en ropa deportiva. La transpiración no se absorbe, sino que pasa a través del tejido al otro lado por capilaridad, donde puede ser absorbida por una capa de material absorbente como el algodón para mantener un ambiente seco. Muchos productos para el hogar, la agricultura, la indumentaria y las aplicaciones de embalaje se fabrican con estas fibras. Durante la última década, se ha realizado investigación de avanzada sobre fibras de polipropileno a escala nanométrica, con resultados prometedores para aplicaciones, como la filtración de agua o como sustratos para el desarrollo de sensores¹²³.

El polipropileno presenta alta temperatura de fusión (160 - 166°C para iPP), baja densidad (0,898 – 0,908 g/cm³ para iPP), alta inercia química, la capacidad de ser producido en diferentes estructuras y propiedades, a través de varios procesos, y puede modificarse mediante la adición de agentes de refuerzo, cargas u otros polímeros²⁸. Así, este material tiene la mayor diversidad en sus aplicaciones, entre todos los termoplásticos.

El uso de aditivos se relaciona con las propiedades deseadas de la aplicación final, entre los ejemplos a nivel industrial se encuentran la montmorillonita, el talco, el carbonato de calcio (CaCO₃) y los nanotubos de carbono. Además del refuerzo de la estabilidad mecánica y térmica, los aditivos pueden alterar la humectabilidad (en algunos casos pueden inducir propiedades superhidrofóbicas) y otras propiedades, como rugosidad, retardo del fuego, permeabilidad, conductividad eléctrica, electricidad estática, propiedades ópticas, densidad (por ejemplo, espumas a través de agentes de soplado), resistencia química y biológica, etc²⁸.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

La dispersión de un relleno en una matriz polimérica y la posterior formación de nanocompuestos reales requiere contribuciones entálpicas suficientemente favorables para superar cualquier penalización entrópica⁴⁷. Sin embargo, la molécula de polipropileno, solo con grupos metilo o metileno, que interactúan por fuerzas de dispersión débiles con moléculas vecinas, da como resultado interacciones intermoleculares generalmente débiles. Los recubrimientos con NPs inorgánicas sin embargo muestra resultados prometedores, aunque el mecanismo exacto de interacción se desconoce^{29,30}. En esta dirección, se han preparado filamentos de polipropileno con AgNPs y (Ag/TiO₂)NPs para desarrollar textiles con eficacia antimicrobiana permanente. Dependiendo del método, dichos rellenos mejoran también la tenacidad y el módulo de la fibra sin alteración considerable de la cristalinidad¹²⁴.

El polipropileno y sus derivados híbridos han mostrado amplia versatilidad de aplicación, aunque el embalaje es la más reconocida. Las películas de polipropileno de menos de 10 µm de espesor se pueden producir mediante un proceso de extrusión. Debido a su flexibilidad, resistencia a la humedad y estabilidad química, las películas de polipropileno se utilizan como materiales de embalaje flexibles para alimentos, ropa y tabaco. Con el recubrimiento selectivo adecuado, otras propiedades térmicas y antibacteriales pueden también ser incorporadas^{28,30,124}.

2.7 Propiedades Bactericidas de Compositos AgNPs@sustrato

La inflamación bacteriana después de las cirugías, debido a implantes o equipos médicos contaminados con microbios, sigue siendo un desafío real de la medicina. Los recubrimientos con la adición de agentes antimicrobianos podrían inhibir la propagación de bacterias y, a su vez, inactivarlas¹²⁵. Los agentes antimicrobianos más comunes son los antibióticos, que son altamente efectivos con las células bacterianas neutralizantes, pero conducen en largo plazo al desarrollo de bacterias resistentes a medicamentos⁵⁷. Otro aspecto importante de la salud humana es la seguridad alimentaria y la prevención de intoxicaciones alimentarias. Aunque la producción de alimentos se vuelve más automatizada y estéril en muchas etapas, la intoxicación alimentaria por bacterias sigue presente⁵. En este sentido se están aplicando recubrimientos seguros y antibacterianos en envases de alimentos, platos, recipientes de alimentos, equipos como tablas de cortar, etc⁷.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

Se pueden utilizar varias estrategias para obtener el efecto antimicrobiano. Existen recubrimientos antiadherentes que consisten en materiales modificados que evitan la adhesión microbiana mediante parámetros superficiales específicos, como la topografía y la hidrofobicidad, la rugosidad, la rigidez y la densidad de carga. Otro grupo de recubrimientos muy utilizado son los materiales que liberan activamente fármacos antimicrobianos, como antibióticos, otras moléculas o NPs que actúan de forma dañina hacia las bacterias^{126,127}.

Aunque queda por aclarar el mecanismo antipatogénico preciso de las AgNPs, se postula que los sistemas basados en nanoplata ejercen sus efectos antimicrobianos a través de los siguientes fenómenos: i) daño de la membrana microbiana, causado por la unión fisicoquímica de AgNPs en la superficie de la célula y alteraciones estructurales y funcionales subsiguientes (tales como formación de huecos, desestabilización de la membrana, perforación de la membrana y fuga del citoplasma); y ii) daño en la estructura subcelular microbiana, causado por la liberación de iones Ag⁺ libres y la posterior generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) o la inactivación de macromoléculas esenciales (proteínas, enzimas y nucleótidos)^{125,128}. Los iones de plata metálica son fuertes antimicrobianos en sí mismos, pero se aíslan fácilmente mediante grupos de fosfato y cloruro, proteínas y diferentes componentes celulares. La actividad biocida o bioestática intrínseca de las AgNPs está fuertemente influenciada por diferentes características fisicoquímicas, que incluyen la morfología, el tamaño, los estados de oxidación y disolución, la carga superficial y el recubrimiento de la superficie^{118,119}.

La eficacia de los biomateriales a base de nanoplata como agentes antimicrobianos prometedores se ha evaluado experimentalmente contra una amplia gama de microorganismos patógenos planctónicos y sésiles médicamente relevantes, incluidas bacterias, virus, hongos y levaduras^{118,119}. La impresionante actividad antimicrobiana de las AgNPs es un punto de partida sólido para el diseño, desarrollo e implementación de productos biomédicos basados en nanoplata, como agentes anticancerígenos, plataformas de administración de fármacos, materiales y dispositivos ortopédicos, vendajes, aerosoles antisépticos, catéteres, entre otros.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

El estado del arte actual se basa en la conjunción beneficiosa entre AgNPs antimicrobianas y polímeros naturales o sintéticos, en el intento moderno de disminuir o incluso eliminar los procesos de contaminación y colonización microbiana. La principal ventaja de los biomateriales basados en nanoplata diseñados para aplicaciones antibacterianas no convencionales, está relacionada con sus efectos antipatogénicos intrínsecos exhibidos contra microorganismos tanto planctónicos como organizados en biopelículas^{4,129,130}.

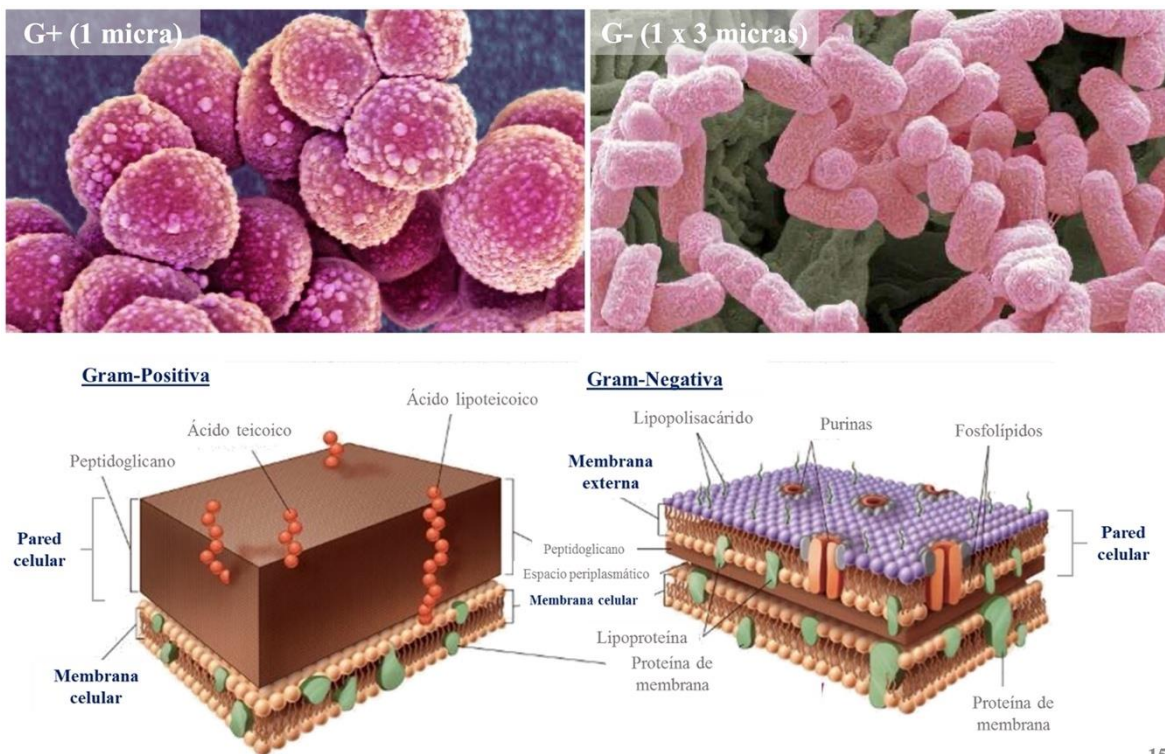
2.7.1 Aspectos Generales de las Bacterias

La comprensión de la morfología bacteriana resulta fundamental en el entendimiento del mecanismo de acción de los procesos de eliminación sobre modelos microbianos. La mayoría de las bacterias son microorganismos unicelulares de vida libre, a excepción de algunas que son de vida intracelular obligada. Las bacterias integran el reino procariota. En este reino, según criterios evolutivos, se encuentran las eubacterias y el de las arqueobacterias. Las eubacterias, viven en el suelo, el agua y los organismos vivos, y entre ellas se encuentran las bacterias de interés médico¹³¹.

Las bacterias no poseen compartimientos intracelulares delimitados por membranas, por lo que no presentan estructuras definidas para funciones especializadas. Por este motivo, muchas de las funciones principales para su supervivencia se encuentran asociadas a la membrana celular, tal es el caso de la respiración. Otras características son que poseen una pared celular compuesta por peptidoglicanos, se reproducen por fisión binaria (forma asexual) y no poseen citoesqueleto¹³¹.

Aunque hay miles de diferentes especies de bacterias, la mayoría se clasifican en tres morfologías generales: esféricas, varillas o espirales. Tienen un tamaño de 0.5 a 5 μm en dimensiones máximas¹³¹. Otra clasificación común se relaciona con la Tinción de Gram. Este método de coloración diferencial utiliza violeta de metilo para identificar la composición de la pared celular de las bacterias. Según esta clasificación las bacterias se dividen en dos clases: Gram-Positivas y Gram-Negativas^{131,132} (**Figura 10**).

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE



15

Figura 10. Representación esquemática de la pared celular característica en bacterias Gram-positivas y Gram-negativas. En la esquina superior izquierda se muestra una micrografía de *Staphylococcus aureus* (bacteria representativa del grupo Gram-Positivo). En la esquina superior derecha se muestra una micrografía de *Escherichia coli* (bacteria representativa del grupo Gram-Negativo)

Las bacterias Gram-Positivas tienen la pared celular clásica, de 20 - 80 nm de espesor y compuesta principalmente por polímeros de peptidoglicanos. En la mayoría de las bacterias Gram-Positivas, la capa de peptidoglicanos representa casi el 80 % de la composición de la pared celular. El resto de la estructura está compuesta por ácidos teicoicos, y cantidades menores de lípidos, proteínas y lipopolisacáridos¹³¹.

La pared celular de las células Gram-Negativas es delgada y químicamente compleja. La capa de peptidoglicano es estrecha (2 - 6 nm de espesor) y representa sólo el 10% de la pared celular. La capa más externa de las bacterias Gram-Negativas (membrana externa) tiene 6 - 18 nm de espesor y representa el resto de la pared celular. La membrana externa consiste en 50% lipopolisacáridos, 35% de fosfolípidos y 15% de lipoproteínas¹³¹.

En general, la pared celular tanto de bacterias Gram-Positivas como Gram-Negativas proporcionan protección mecánica, antigenicidad y sensibilidad ante cambios externos del

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

medio. En el caso de las células Gram-Negativas, la membrana externa adicional influye en la regulación de la permeabilidad de moléculas de gran tamaño. Esta propiedad se relaciona con la resistencia de estas bacterias frente a determinados agentes químicos respecto a las células Gram-Positivas. En el caso de las células Gram-Positivas, la gruesa capa de peptidoglicanos proporciona mayor resistencia a ataques externos¹³¹.

Debajo de la pared celular de todas las bacterias se encuentra la membrana citoplasmática o plasmática. Esta presenta 7.5 nm de espesor y está compuesta por una bicapa de fosfolípidos. La membrana citoplasmática resulta determinante en el mantenimiento de la viabilidad de las células. Tiene la propiedad única de permear selectivamente el paso de metabolitos dentro y fuera de la célula. Además de mantener el equilibrio osmótico y contener enzimas en su estructura para la síntesis, montaje y transporte de componentes de la pared celular¹³¹.

La membrana celular bacteriana contiene las proteínas que participan en el transporte de electrones y las reacciones de fosforilación oxidativa de la respiración celular. Los portadores de electrones y las enzimas responsables de las reacciones redox deben estar debidamente ligados a la membrana para mantener el equilibrio energético celular. Por lo tanto, cualquier alteración de su integridad provoca la descarga del potencial de membrana e impone efectos perjudiciales sobre la supervivencia celular. La membrana citoplasmática también sirve como el sitio de unión al cual se ancla el ADN bacteriano y participa en la replicación y segregación de moléculas de ADN durante la división celular¹³¹.

2.8 Propiedades Térmicas de Compositos AgNPs@sustrato

Los polímeros y los compositos poliméricos tienen una importancia sustancial en formas modernas y eficientes de gestión térmica. Una de las partes más desafiantes en el diseño de compuestos poliméricos para aplicaciones térmicas son las interfaces o los límites¹³³. La transferencia de fonones a través de la interfaz sigue siendo un tema de estudio serio ya que no se han realizado muchas investigaciones en esta área. Se observa que la dispersión de fonones en la interfaz es una de las razones importantes que limita la conductividad térmica de los compuestos poliméricos. Al desarrollar varias formulaciones, es interesante notar que

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

la conductividad térmica se rige también por la geometría, las interfaces y el efecto acumulativo del sistema matriz en el transporte de calor¹³⁴.

La conductividad térmica puede variar en gran medida de un conjunto particular de sistema de matriz polimérica a otro. Para mejorar sus propiedades, se pueden incorporar rellenos de alta conductividad térmica en la matriz polimérica, que pueden clasificarse aproximadamente en rellenos metálicos, cerámicos, de carbono e híbridos¹³⁴. El tamaño del relleno, la forma, la concentración volumétrica, la modificación de su superficie y el método de procesamiento, afectan el transporte de calor en los compuestos poliméricos. La distribución del tamaño de los NPs es otro de los parámetros que afecta la conductividad térmica de los compuestos^{135,136}.

Las NP metálicas que incluyen plata, oro, cobre, zinc, aluminio y níquel se han utilizado para mejorar la conductividad térmica en varios polímeros como policarbonato, polietileno, polipropileno, poliamida, celulosa, etc. La conductividad térmica de los compuestos híbridos dependerá mayormente de la conductividad térmica de los rellenos metálicos, la forma y el tamaño de las partículas, la fracción volumétrica y la disposición espacial en la matriz polimérica¹³⁷ (ver **Tabla 1**). La interacción de los rellenos metálicos con el polímero, dependiendo de las propiedades físicoquímicas de la matriz, puede cambiar significativamente la resistencia térmica interfacial. La interdifusión y la coalescencia de los rellenos de NPs metálicas permite formar redes térmicas y disminuir la resistencia térmica interfacial^{133,137}.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

Tabla 1. Coeficientes de conductividad térmica (K) de matrices poliméricas (a) y rellenos (b) comúnmente utilizados en materiales híbridos termoconductores.

(a)		(b)	
Matrices Poliméricas	K (W/mK)	Rellenos	K (W/mK)
Celulosa	0.039	Plata (Ag)	429
Polipropileno	0.21	Oro (Au)	317
Nylon-6	0.28	Zinc (Zn)	121
Poliamida	0.27	Hierro (Fe)	80
Poliestireno	0.20	Cobre (Cu)	401
Cloruro de Polivinilo	0.21	Aluminio (Al)	237
Polimetilmetacrilato	0.21	Nickel (Ni)	90
Poliuretano	0.21	Fibra de Carbono	100
Policarbonato	0.23	Grafeno	100-400
Polietileno baja densidad	0.26	Diamante	2000
Polietileno alta densidad	0.44	Grafeno	5300

Existe un enorme potencial sin explotar disponible en el área de la conducción térmica de los polímeros, ya que hay muy pocas investigaciones disponibles sobre polímeros de alta conductividad térmica. Una de las áreas prometedoras y desafiantes que pueden contribuir significativamente a la comprensión de la conducción térmica de los polímeros y sus compuestos es revelar el transporte térmico a microescala en las cadenas de polímeros a través de las interfaces. Aparte de los compuestos poliméricos basados en rellenos tradicionales, otras tecnologías explotan factores fundamentales como el enlace intermolecular, la alineación de la cadena polimérica a través de fuerzas externas o la estructura ordenada como los cristalitos, para impulsar la conducción de fonones.

2.8.1 Factores que Afectan la Conductividad Térmica

Los mecanismos de conducción térmica de gases, líquidos, sólidos eléctricamente y no eléctricamente conductores son diferentes. En los sólidos eléctricamente conductores, los electrones libres juegan un papel importante en la conducción térmica. Por otra parte, en sólidos no conductores, la conducción térmica se logra mediante la vibración de las estructuras reticulares, es decir, la vibración de átomos y moléculas cerca de su posición de equilibrio¹³⁸.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

El fonón puede entenderse como un análogo del fotón. El fonón es un cuanto de vibración de red, mientras que el fotón es un cuanto de radiación electromagnética¹³⁵. La mayoría de los fenómenos del estado sólido que no pueden explicarse con la teoría de la red estática se interpretan mediante la teoría de fonones. Un fonón se define como la energía cuantificada de la vibración de la red, no tiene masa y obedece a la estadística de Bose-Einstein ($\epsilon = 1/4 hv$)¹³⁷⁻¹³⁹.

Algunos investigadores consideran la conductividad térmica (K) como un coeficiente termoelástico en el proceso de propagación de fonones. Es decir, el valor de K no es una propiedad dependiente de la ruta, sino una propiedad macroscópica que depende de las propiedades integrales de los compuestos. A mayor valor de K de los compuestos, mayor coeficiente termoelástico y mayor eficiencia de transmisión de fonones. Para compuestos poliméricos, el aumento del valor de K se puede considerar como la mejora de la combinación de los rellenos altamente conductivos térmicamente a la matriz polimérica. El valor K de los compuestos poliméricos aumenta gradualmente con el aumento de la carga de rellenos termoconductores. La matriz polimérica y los rellenos termoconductores se comportan como dos materiales con diferente propiedad termoelástica¹³⁵.

Factores que afectan las conductividades térmicas de los polímeros y sus compuestos¹³⁴:

1. Matriz polimérica: Tanto los valores de K de los polímeros como los rellenos térmicamente conductores determinan las conductividades térmicas finales de los compuestos poliméricos.
2. Estructuras de cadena: La longitud de la cadena y las ramificaciones también afectan los valores de K de los polímeros. Los valores de K disminuyen drásticamente a medida que aumentan las ramificaciones del polímero. Además, los valores de K de los polímeros también están relacionados con el radio de giro (Rg) de las cadenas de moléculas. Valores de Rg mayores induce la generación de cadenas de moléculas más dúctiles, proporcionando más caminos espaciales para la transferencia de calor y, por tanto, mejorando el valor K de los polímeros.
3. Estructuras de agregación: Las estructuras de agregación de los polímeros, como la cristalización, la orientación, la interacción entre moléculas, la reticulación y las

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

estructuras ordenadas a microescala, tienen una gran influencia en los valores de K de los polímeros.

4. **Cristalización:** Generalmente, los polímeros cristalinos tienen valores de K más altos que los amorfos, y los valores de K de los polímeros cristalinos crecen con el aumento de la cristalinidad. Sin embargo, el polipropileno es una excepción, ya que tiene una alta cristalinidad, pero un K bajo. Tanto las regiones cristalinas como las amorfas se presentan en la mayoría de los polímeros cristalinos.
5. **Orientación de cadenas de moléculas:** La orientación se refiere al fenómeno de que las cadenas de moléculas o cintas de cristal, oblea, granos de cristal, etc., de los polímeros, se orientan en la dirección de la fuerza externa, presentando una influencia importante en el valor de K . El valor de K en la dirección orientada es mucho más alto que los valores de K en otras direcciones, lo que da como resultado una fuerte anisotropía, que puede explicarse por los efectos de tamaño clásicos.
6. **Interacción intermolecular:** Los esqueletos moleculares de los polímeros consisten en enlaces covalentes, lo que proporciona canales efectivos para el transporte de fonones. La cadena de una sola molécula de polímero facilita el transporte de fonones debido a la fuerte constante elástica del enlace covalente, pero reduce en gran medida el valor K del polímero macrocristalino debido a la dispersión de fonones.
7. **Estructuras ordenadas a microescala:** Las estructuras ordenadas microscópicas de los polímeros de cristal líquido (LCP, de sus siglas en inglés Liquid Crystal Polymers) pueden suprimir la dispersión de fonones en la interfaz, mejorar la ruta libre de fonones y aumentar los valores K de los polímeros. El segmento de cadena de varilla rígida o semirrígida en los LCP hace que las cadenas moleculares tengan una estructura ordenada, que están orientadas microperiódicamente en la fase cristalina líquida.

2.8.2 Conductividad Térmica en Matrices Poliméricas

La red de cualquier material puede pensarse como un sistema de masa y resorte con una constante elástica específica. Un átomo vibra cuando se somete al calor, el cual se propaga de un punto a otro con "paquetes" portadores de calor conocidos como fonones. Muchos mecanismos y complejidades del transporte térmico a nivel micro y nano se pueden explicar

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

con el concepto de fonón. Dado que la red puede tener imperfecciones, el fonón se dispersa debido al cambio en la constante de masa/resorte en tales imperfecciones. En un material en el que no hay transporte de electrones, como materiales poliméricos de esqueleto carbonáceo, el calor se produce predominantemente por vibraciones de fonones o redes^{135,136,138}.

La cadena de un solo polímero proporciona un camino eficiente para el transporte de fonones con poca dispersión. Por ejemplo, para una sola cadena polimérica de polietileno, la velocidad del grupo de fonones alcanza más de 16 000 m/s¹³⁷. En general, las nanofibras poliméricas y de cadena única tienen una conductividad térmica mucho más alta que su estructura a granel, debido a un transporte más eficiente de fonones. Por lo tanto, a nivel de cadena individual, polímeros como la celulosa y el polipropileno, tienen potencial para lograr una alta conductividad térmica.

El grado de orientación de la cadena a lo largo del eje de la fibra contribuye significativamente a la conductividad térmica. Esto se origina ya que se reduce la dispersión de fonones en estructuras lineales ordenadas. Un diámetro más delgado reduce las posibilidades de dispersión de fonones y ayuda a un mejor transporte de fonones. La alineación de la cadena de polímeros junto con una morfología de la relación de aspecto podría conducir a excelentes propiedades térmicas y mecánicas¹³⁵.

Para los polímeros a granel, los valores de K son generalmente muy bajos (0,2 - 0,5 W/mK) (ver **Tabla 1**). La razón principal es que la mayoría de los polímeros están en un sistema saturado, donde casi no hay electrones libres. La conducción térmica se basa principalmente en la vibración térmica de moléculas o átomos alrededor de una posición de equilibrio, y la energía térmica se transmite a su vez a moléculas o átomos adyacentes, lo que puede considerarse como un sistema de masa-resorte. Las cadenas de moléculas o los átomos vibran cuando se someten al calor¹³⁷.

En la región cristalina de los polímeros, los átomos de los cristales se conectan estrechamente entre sí y vibran ligeramente cerca de la posición de equilibrio, de modo que el calor se transfiere rápidamente en la dirección de las cadenas moleculares. Sin embargo, la cristalinidad no es muy alta debido al entrelazamiento aleatorio de las cadenas poliméricas y la gran masa relativa de la molécula, y es difícil formar cristales completos debido a la

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

polidispersidad del peso de la molécula. Además, la vibración armónica de las cadenas de moléculas y la red cristalina, los límites de los cristales, los defectos, etc., pueden provocar la dispersión de fonones y afectar el transporte de fonones, lo que da como resultado valores bajos de K ^{136,140}.

2.8.3 Conductividad Térmica en Matrices Poliméricas con Rellenos

Las tres formas básicas de transferencia de calor son: conducción, convección y radiación. La conducción térmica se refiere a la transferencia de energía térmica entre objetos con diferentes temperaturas. Para que la energía térmica se transfiera por conducción, no debe haber movimiento del objeto como un todo. La conducción térmica siempre está asociada con la no uniformidad de la distribución de la temperatura interna de los objetos y sigue la ley de Fourier^{27,139}.

Los rellenos termoconductores son uno de los factores más importantes en los valores K de los compuestos poliméricos para mejorar la transferencia de calor en materiales híbridos. Hay tres tipos comunes de rellenos termoconductores: metales, cerámicas y materiales de carbono. Los materiales compuestos de polímero termoconductor con rellenos de metales y materiales de carbono se utilizan para modificar la transferencia y disipación de calor donde no se requiere aislamiento eléctrico, como los intercambiadores de calor. Los composites poliméricos termoconductores con rellenos de cerámica se utilizan ampliamente en áreas donde se necesita aislamiento eléctrico, como la placa de circuito impreso¹³⁷.

Los rendimientos de los rellenos termoconductores son particularmente importantes en la preparación de los materiales composites poliméricos. El tamaño, la carga, la morfología de la superficie y el rendimiento, etc. de los rellenos termoconductores tienen una gran influencia en los valores de K de los compuestos poliméricos^{27,135}. Por lo tanto, una comprensión profunda de las propiedades físicas y químicas de los rellenos es vital para la preparación de compuestos poliméricos termoconductores de alta calidad.

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

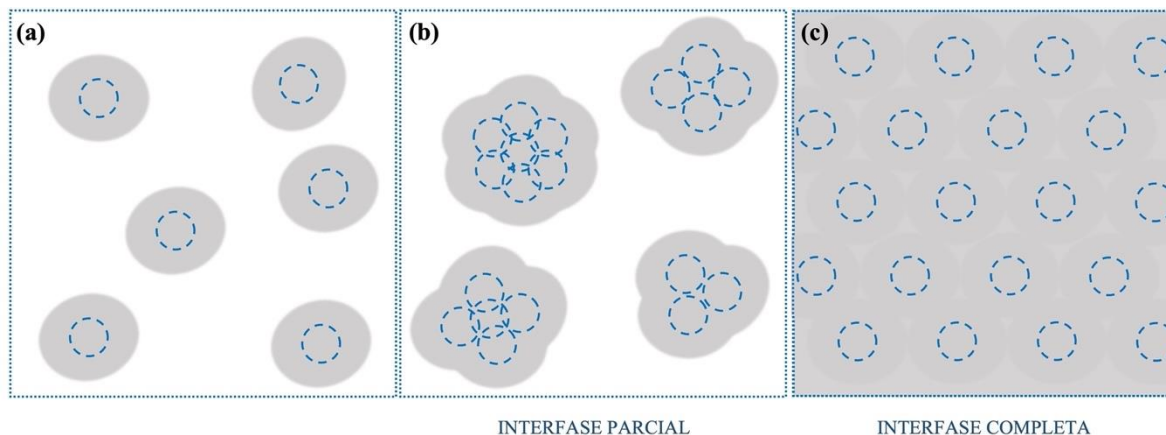


Figura 11. Ilustración de las regiones interfaciales que pueden formarse en composites poliméricos híbridos de NPs@sustrato. (a) Representación de NPs aisladas dispuestas, (b) NPs aglomeradas, y (c) NPs próximas y con distribución uniforme. En (b) y (c) se representan igual cantidad de NPs, sin embargo, el comportamiento del composite difiere. Las esferas azules representan las NPs, las zonas blancas representan la matriz polimérica y las áreas grises representan las regiones de interfase.

Para los compuestos poliméricos, los mecanismos actualmente aceptados para explicar la conducción térmica son la ruta de conducción térmica, la percolación térmica y las teorías del coeficiente termoelástico. La teoría de la ruta de conducción térmica es el mecanismo de conducción térmica más ampliamente aceptado, es decir, las rutas se forman por el contacto de la matriz polimérica interna de los rellenos térmicamente conductores. El flujo de calor se transferirá a lo largo de caminos o redes de relleno termoconductores con menor resistencia térmica. Cuando la carga de rellenos termoconductores es baja, se aíslan entre sí y se aíslan mediante una matriz de polímero con un valor de K bajo, para formar un sistema de "islote de mar" (ver **Figura 11**). Por lo tanto, existe un límite de concentración de NPs de relleno para lograr una mejora significativa en los valores de K de composites poliméricos. A medida que aumente la carga de los rellenos termoconductores, estos comenzarán a ponerse en contacto entre sí y forman caminos o redes de conducción térmica. En este punto, el flujo de calor se transfiere fácilmente a lo largo de los caminos de conducción térmica o redes con menor resistencia térmica, potenciándose la respuesta térmica^{139,141,142} (ver **Figura 11c**). Por tanto, no solo la cantidad sino también la uniformidad con que se distribuyan los rellenos sobre la matriz garantizará la conducción efectiva. La conquista de metodologías de recubrimiento en materiales híbridos estará condicionada por la calidad de las NPs de relleno que se integren a las fibras.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

Metodología de Recubrimiento para Modular las Respuesta Inteligente en Compositos Textiles. Inmovilización *in situ* de AgNPs en Modelos Textiles:

i) celulosa y ii) polipropileno

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3. INTRODUCCIÓN CAPÍTULO III	63
3.1. MATERIALES	64
3.2. FUNCIONALIZACIÓN Y DISEÑO DE TEJIDOS ``INTELIGENTES``	65
3.2.1. Inmovilización in situ de AgNPs	67
3.2.2. Caracterización de Compositos AgNPs@textil	67
3.2.3. Cinética de Liberación de Compositos AgNPs@textil	68
3.3. RESPUESTA TÉRMICA DE COMPOSITOS AGNPS@TEXTIL	68
3.4. RESPUESTA BACTERICIDA DE COMPOSITOS AGNPS@TEXTIL	69
3.4.1. Ensayo con Muestras Naturales	69
3.4.2. Ensayo con Muestras de Referencia	70

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3. Introducción Capítulo III

Una comprensión inequívoca del comportamiento y características de los materiales textiles es vital en el diseño y desarrollo de prendas funcionales. Los materiales textiles han evolucionado en los últimos tiempos y los tejidos hoy juegan un papel importante en el desarrollo de la industria. El objetivo principal de este capítulo es presentar los métodos de análisis que se llevaron a cabo para medir las propiedades esenciales y deseables en compositos AgNPs@textil.

El proceso de inmovilización de AgNPs sobre el sustrato textil necesita ser ampliamente caracterizado para medir la estructura y las propiedades del material, y generar información científica relevante. Es un proceso fundamental en el campo de la ciencia, sin el cual no se podría determinar la comprensión científica de estos materiales híbridos⁵¹.

El presente trabajo diseña una metodología de procesamiento completa para tejidos inteligentes a base de textiles recubiertos con AgNPs con propiedades de respuesta térmica y bactericida simultáneas. El procedimiento implica un dispositivo de síntesis múltiple, dieciocho configuraciones de parámetros, caracterizaciones químicas, superficiales y de interacción/liberación entre las AgNPs y las fibras textiles. Este capítulo permitirá al lector comprender las técnicas que permitieron develar las propiedades de estos materiales compositos.

3.1. Materiales

Para el procedimiento de síntesis se utilizaron los reactivos nitrato de plata (AgNO_3 , ACS 99%; Sigma-Aldrich, San Luis, MO, USA) y polivinilpirrolidona (PVP, $M_w \sim 55,000$; Sigma-Aldrich, San Luis, MO, USA). El agua utilizada en todos los experimentos se purificó utilizando un equipo Labconco WaterPro PS (18 megaohmios/cm). Las sustancias químicas se utilizaron sin purificación adicional.

Los materiales textiles de celulosa (nombre común: algodón) y polipropileno (nombre común: pellón) se obtuvieron a través de un comerciante local especializado en textiles y mercería (ASSIS, Mérida, Yucatán, México). El textil se fragmentó en secciones de igual

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

tamaño (1,5 cm x 1,5 cm) para ser utilizado posteriormente como sustrato. La eliminación de residuos químicos se aseguró mediante lavados con agua y detergente de laboratorio (ALCONOX®, Limpiador de Precisión en Polvo; Alconox Inc., White Plains, NY, USA) en recipiente adecuado a 40°C y 100 rpm, durante 24 horas. Como último paso se realizaron continuos lavados con agua, isopropanol y acetona. Los fragmentos por último se secaron en estufa de vacío (Isotemp® Model 280A; Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) a 60°C durante 24 horas. El agua utilizada en todos los experimentos se purificó utilizando una estación de pulido WaterPro PS (18 megaohmios/cm, Labconco Corp., Kansas City, MO, EE. UU.).

3.2. Funcionalización y Diseño de Tejidos ``Inteligentes``

La metodología general de síntesis para el proceso de recubrimiento de fibras textiles (**Figura 12**) involucró el diseño y fabricación de un dispositivo de síntesis múltiple para garantizar reacciones simultáneas, controladas y confiables.

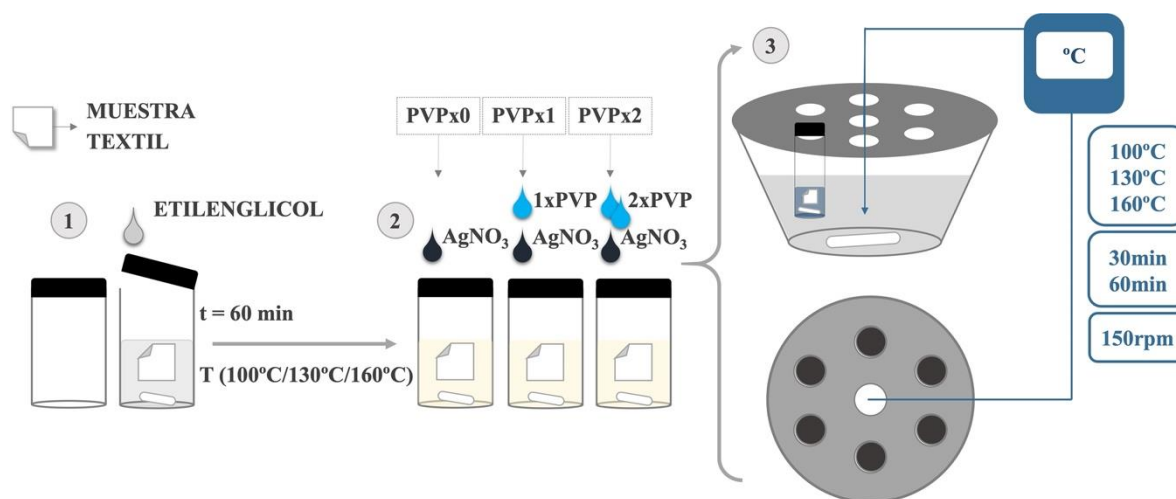


Figura 12. (A) Metodología general de síntesis en tres pasos para el recubrimiento de AgNPs sobre fibras textiles. El proceso de síntesis se llevó a cabo en un dispositivo de diseño propio con base de vidrio, cubierta metálica, seis orificios para muestras de distribución hexagonal y uno central para el sensor de temperatura y salida de vapor.

Para este procedimiento se diseñó un dispositivo compuesto por un recipiente de vidrio resistente (Pyrex®) y una cubierta metálica con seis orificios distribuidos hexagonalmente y un orificio central para colocar un sensor de temperatura y salida de vapor. El recipiente de

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

vidrio se utilizó como baño de silicona, y se calentó en una parrilla a una temperatura estable de 100°C, 130°C y 160°C, respectivamente. Sobre la cubierta metálica se colocaron seis viales, cada uno con 10 mL de etilenglicol. Los viales se mantuvieron semiabiertos en estas condiciones durante 60 min a 150 rpm, para eliminar posibles residuos de agua. Posteriormente, se añadió a cada vial un segmento de material textil previamente cortado y lavado, y se mantuvo bajo la misma agitación y temperatura durante otros 30 minutos. El enfoque experimental fue diseñado para tres conjuntos de reacciones de síntesis simultáneas y sus respectivas repeticiones. La distribución de muestras según el diseño experimental seleccionado se revela en la **Figura 13**.

		PVPx0	PVPx1	PVPx2			PVPx0	PVPx1	PVPx2
T = 100°C	t = 30min	A01	A02	A03	T = 100°C	t = 30min	P01	P02	P03
	t = 60min	A04	A05	A06		t = 60min	P04	P05	P06
T = 130°C	t = 30min	A07	A08	A09	T = 130°C	t = 30min	P07	P08	P09
	t = 60min	A10	A11	A12		t = 60min	P10	P11	P12
T = 160°C	t = 30min	A13	A14	A15	T = 160°C	t = 30min	P13	P14	P15
	t = 60min	A16	A17	A18		t = 60min	P16	P17	P18

Figura 13. Distribución de muestras según los parámetros de reacción seleccionados para (a) textil de algodón (A01-A18) y (b) textil de pellón (P01-P18). Las muestras se clasifican en la barra izquierda en tres parámetros de temperatura (100, 130 y 160°C) y dos parámetros de tiempo de reacción (30 y 60 min). En la barra superior se representan tres parámetros de concentración de PVP (x0 o ausente, x1 y x2).

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1. Inmovilización *in situ* de AgNPs

Para el proceso de síntesis se prepararon dos soluciones, una con 0.500 g de PVP y otra con 0.508 g de AgNO₃; ambos disueltos en 25 mL de etilenglicol. Para iniciar la reacción, se agregaron volúmenes de solución de PVP de 350 µL y 750 µL, a los conjuntos de viales uno y dos respectivamente. El tercer conjunto de viales no recibió esta mezcla. Finalmente, se añadieron 350 µL de solución de AgNO₃ a todos los juegos de viales, los cuales se cerraron herméticamente y se dejaron reaccionar durante 30 o 60 min según el experimento. Este esquema experimental nos permitió evaluar la influencia de los parámetros de reacción en el recubrimiento *in situ* de AgNPs sobre fibras textiles, considerando tres valores de temperatura, dos valores de tiempo de reacción y la presencia o ausencia de PVP como agente modificador de superficie (PVPx0, PVPx1 y PVPx2). Los valores de agitación y la concentración del reactivo de plata se mantuvieron constantes en todos los experimentos. Las reacciones se detuvieron retirando los viales del dispositivo y colocándolos en un recipiente con agua a temperatura ambiente.

Luego de finalizar el proceso de recubrimiento, el material textil se retiró del vial con una pinza de plástico y se procedió a eliminar residuos de reacción con lavados repetidos de agua, isopropanol y acetona. Por último, los fragmentos se secaron en estufa de vacío (Isotemp® 280A; Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) a 60°C durante 24 horas y se resguardaron adecuadamente para su posterior uso.

3.2.2. Caracterización de Compositos AgNPs@textil

Las fibras textiles recubiertas se estudiaron mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM, modelo JSM-7600F; JEOL USA Inc., Peabody, MA, EE. UU.). Los productos de síntesis se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX, D8 ADVANCE con radiación Cu K α y filtro de Ni; Bruker Corp., Billerica, MA, EE. UU.). Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un sistema con excitación y recolección desde arriba en un modelo DXR2 de Thermo Fisher Scientific Inc. (Waltham, MA, EE. UU.); las condiciones de la lente del objetivo fueron 10X con una resolución de 2,7 - 4,2 cm⁻¹ utilizando una longitud de onda de excitación de 532 nm. La espectroscopía de absorbancia UV-vis se midió de 400 a 900 nm usando un espectrómetro (AvaSpec-ULS2048CL-EVO, Avantes

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

B.V., Apeldoorn, Netherland) con una lámpara de tungsteno-halógeno y una esfera integradora (Ocean Optics Model ISP-50-8-R -GT, rango espectral 200 – 2 500 nm; Ocean Insight, Orlando, FL, EE. UU.). Las curvas termogravimétricas se midieron en un equipo de termobalanza de alta resolución (Model Discovery 5500, TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.). Las coordenadas de color se determinaron mediante el software de medición de color (AvaSoft 8.0; Avantes B.V., Apeldoorn, Países Bajos) utilizando las tres coordenadas (L^* , a^* y b^*) del sistema de color CIELAB a D65/10°.

3.2.3. Cinética de Liberación de Compositos AgNPs@textil

El desprendimiento de las AgNPs de las fibras en medio acuoso se estudió colocando cada muestra en recipiente de plástico adecuado a 37°C y 150 rpm. Se tomaron alícuotas del recipiente principal los días 1, 3, 5 y 10. Las AgNPs contenidas en las muestras se extrajeron mediante un sistema de digestión ácida por microondas y se cuantificó utilizando un analizador elemental de trazas por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, modelo iCAP; Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EE. UU.). Para el estándar interno durante los análisis se utilizó una solución de indio que permitió cuantificar el proceso de recuperación y el rendimiento del ensayo.

3.3. Respuesta Térmica de Compositos AgNPs@textil

La capacidad del material para disipar calor se evaluó siguiendo la evolución de la temperatura en la superficie de las muestras utilizando dos metodologías. En ambos casos, la radiación emitida por una lámpara de linterna con foco variable y unidad de luz ventilada con reflector de 11" de resolución de tareas (Modelo 206, 4800 watts; Speedotron Corp., Bartlett, IL, EE. UU.) con una energía de 4,8 kJ por pulso y una duración de 20 ms se utilizó como fuente de calor. Para evitar la radiación infrarroja emitida sobre la muestra, se colocó un filtro infrarrojo frente a la lámpara.

En la primera metodología, el análisis se realizó de forma remota utilizando una cámara infrarroja (ImageIR Model 8320, rango espectral de 3 a 5 μm ; InfraTec GmbH, Dresden, Alemania) para obtener un termograma que mostrara la evolución temporal del proceso de

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

enfriamiento. Una ventana Ge, transparente al infrarrojo medio, permitió proteger la lente de la cámara del pulso de luz de la lámpara de flash.

En el segundo método, se usó como detector de temperatura un termistor unido a la superficie posterior de la muestra con pasta térmica. Se siguió la evolución de la temperatura con un multímetro (Keithley Model 2231A-30-3; Tektronix Inc., Beaverton, OR, USA). La idea de utilizar este método es que, aunque se trata de una medición de temperatura en un solo punto superficial, esta es independiente del color y la reflectancia de la muestra, por lo que permite tener valores de cambios de temperaturas más precisos que una medición termográfica.

3.4. Respuesta bactericida de Compositos AgNPs@textil

3.4.1. Ensayo con Muestras Naturales

La actividad antibacteriana de las muestras se evaluó combinando dos técnicas: prueba de difusión en disco y cinética de eliminación en el tiempo. El método de difusión por disco se realizó considerando poblaciones bacterianas obtenidas de ambientes marinos naturales (cenote, ciénaga y playa).

Antes de iniciar este conjunto experimental, las muestras obtenidas de ambientes naturales fueron cultivadas en medio marino fresco y estéril a 37°C y 100 rpm. El medio marino para las muestras de playa se preparó con adición de NaCl. A partir de alícuotas de 1 mL, se realizaron dos cambios de medio de cultivo para lograr un crecimiento poblacional bacteriano adecuado. El inóculo del tercer cambio de medio ($R = 3$) se ajustó al estándar de turbidez de 0,5 McFarland (absorbancia a 625 nm de 0,08 a 0,1, equivalente a $1,5 \times 10^8$ UFC/mL) en medio salino (0,85% NaCl). Se prepararon previamente cajas Petri con agar nutritivo esterilizado (con y sin NaCl) y se almacenaron durante 24 horas a 37°C. De cada inóculo, se tomaron 100 μ l y se dispersaron con una espátula de vidrio sobre el agar gelificado. Inmediatamente después se colocaron fragmentos de AgNPs@textil (2 mm x 2 mm) aplicando una ligera presión contra la superficie del agar. Todas las placas se incubaron a 37 ± 2 °C durante 18 a 24 h y se examinaron visualmente las zonas de inhibición alrededor de las muestras.

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.4.2. Ensayo con Muestras de Referencia

Para el ensayo de cinética de eliminación, se utilizaron cultivos bacterianos de referencia (*Escherichia coli* ATCC 25923 y *Staphylococcus aureus* ATCC 25922) ajustados al estándar de turbidez de 0,5 McFarland (absorbancia a 625 nm de 0,08 a 0,1, equivalente a $1,5 \times 10^8$ CFU/mL) en medio salino (0,85% NaCl). Los fragmentos de AgNPs@textil (2 mm x 2 mm) se agregaron a 1 mL de solución bacteriana y la reacción se mantuvo en agitación constante a 150 rpm y 37°C. Se tomaron alícuotas de 100 µL cada 1 hora para medir la DO_{600nm} hasta completar un período de 5 h, hasta las 24 h donde se tomó la alícuota final. Posteriormente, cada alícuota se transfirió a placas de agar nutritivo y se incubaron a 37 °C durante 20 h. Las bacterias viables se examinaron mediante el número de unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/ml) para controlar su crecimiento. Se utilizó una muestra con amoxicilina (1 mg/mL) como control del experimento (C+), así como una muestra ``blanco`` sin material antibacteriano adicionado (C-). En cada set experimental se realizaron tres réplicas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Inmovilización *in situ* de AgNPs sobre Fibras de Celulosa. Resultados de Caracterización, Respuesta Térmica y Respuesta Bactericida en Compositos AgNPs@celulosa

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	72
4.1. FUNCIONALIZACIÓN Y DISEÑO DE TEXTILES ``INTELIGENTES``	72
4.1.1. Morfología Superficial de Fibras de Celulosa Recubiertas	72
4.1.2. Análisis Estructural e Interacción Interfacial en Compositos AgNPs@celulosa	77
4.1.3. Análisis Colorimétrico de Compositos AgNPs@celulosa	79
4.1.4. Análisis Térmico de Compositos AgNPs@celulosa	83
4.1.5. Cinética de Liberación de Compositos AgNPs@celulosa	86
4.2 RESPUESTA TÉRMICA DE COMPOSITOS AGNPS@CELULOSA	92
4.3 RESPUESTA BACTERICIDA DE COMPOSITOS AGNPS@CELULOSA	100
4.3.1 Ensayo con Muestras Naturales	100
4.3.2 Ensayo con Muestras de Referencia	104

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

4. Discusión de Resultados

4.1. Funcionalización y Diseño de Textiles ``Inteligentes``

4.1.1. Morfología Superficial de Fibras de Celulosa Recubiertas

El estudio visual de la efectividad del proceso de recubrimiento de las fibras se realizó a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). La **Figura 14** evidencia la comparación entre el material textil sin recubrir antes de someterse al proceso de síntesis y el material textil recubierto con AgNPs una vez finalizado. Las diferencias de contraste en las imágenes confirman que el proceso de nucleación de AgNPs sobre celulosa es efectivo y con una distribución homogénea sobre el tronco de todas las fibras. Desde la percepción del ojo humano, el material textil al finalizar el proceso de recubrimiento cambia su coloración de blanco a tonos marrones, confirmando también a través de inspección visual que el recubrimiento ha sido homogéneo (inserto **Figura 14**).

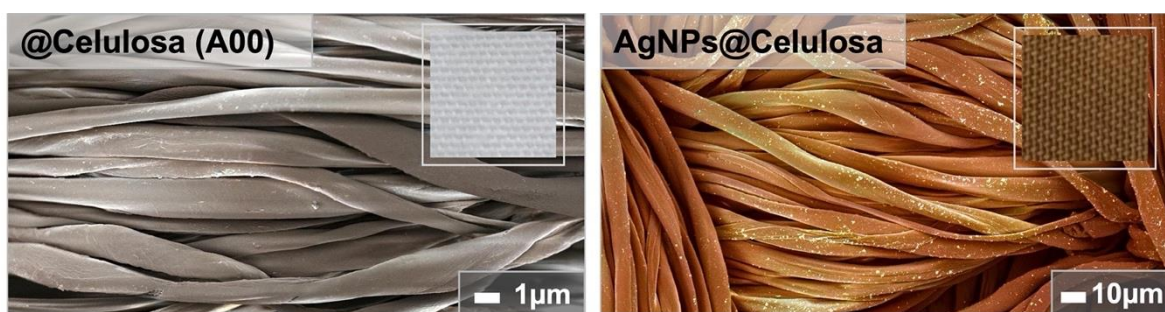


Figura 14. Micrografías seleccionadas obtenidas de estudios SEM de muestra textil sin recubrir (@celulosa) y muestra textil recubierta con AgNPs (AgNPs@celulosa). La imagen insertada en la esquina superior derecha representa una fotografía digital del aspecto real del material textil, antes y después del proceso de síntesis. Para un mejor contraste visual, el color de las micrografías es simulado (falso color).

La **Figura 15** muestra micrografías seleccionadas de las muestras resultantes de la combinación de dieciocho coordenadas de síntesis para obtener AgNPs@celulosa. El notable contraste en la densidad de electrones entre el algodón y la plata metálica permite la fácil identificación de NPs y aglomerados dispersos junto con las fibras.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

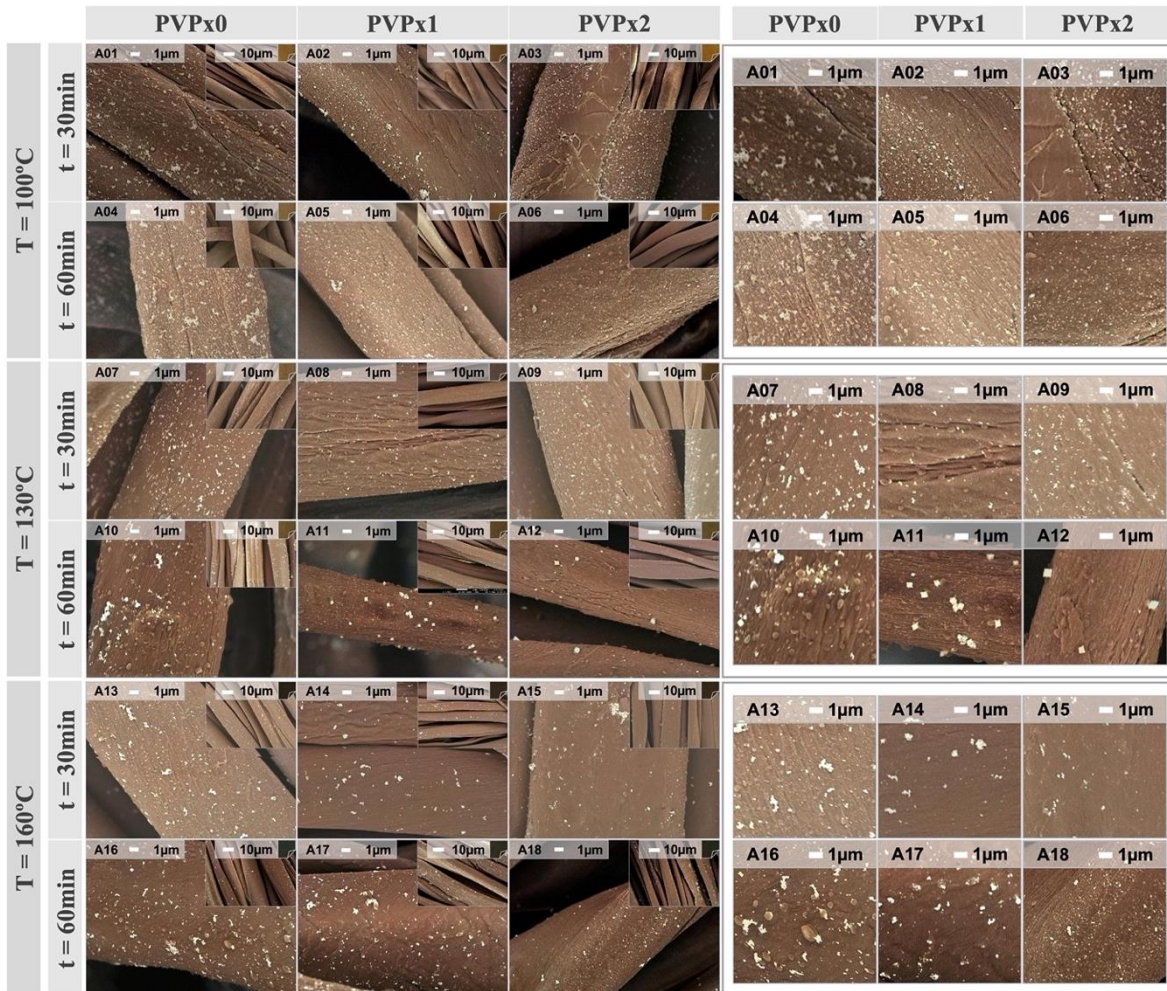


Figura 15. Micrografías seleccionadas obtenidas de estudios SEM de dieciocho muestras textiles recubiertas con AgNPs (A01-A18). Las inserciones dentro de cada imagen corresponden a áreas seleccionadas con alejamiento para visualizar el recubrimiento en múltiples fibras. Las muestras se clasifican en la barra izquierda en tres parámetros de temperatura (100, 130 y 160°C) y dos parámetros de tiempo de reacción (30 y 60 min). En la barra superior se representan tres parámetros de concentración de PVP (x0 o ausente, x1 y x2). Para un mejor contraste visual, el color de las imágenes es simulado (falso color).

La inspección cuidadosa de varias micrografías de cada muestra permitió discernir tendencias en correlación con los parámetros de síntesis. El aumento de la temperatura y el tiempo aumenta el grado de cobertura de la superficie, favoreciendo también la aglomeración (obsérvese por ejemplo, las micrografías A01 y A04, o A07 y A10). La presencia y el aumento de la concentración de PVP ayudan con la dispersabilidad de las partículas sobre la superficie (obsérvese por ejemplo, las micrografías A01 y A03, o A16 y A18). Ambos comportamientos son intuitivamente esperados ya que la dependencia directa del potencial químico con la temperatura garantiza que su aumento acelere la velocidad de los procesos de

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

nucleación, crecimiento y aglomeración. A pesar de la diferencia en sus mecanismos de operación, esos tres procesos dependen del potencial químico en solución por medio de la sobresaturación. Aumentar el tiempo también favorece la difusión y aglomeración de partículas en la interfase, con un efecto pronunciado a temperaturas más altas⁹⁹. En presencia del polímero PVP, se evidenció la protección esperada contra la autoagregación de las NPs^{96,143,144} en todas las reacciones en las que actuó este polímero.

La síntesis típica de AgNPs por el método del poliol se desarrolla en cuatro pasos generales: (i) disolución del precursor metálico, que puede ocurrir parcialmente a temperatura ambiente y completarse durante el paso de calentamiento, (ii) formación de una fase intermedia que actúa como un catión tipo reservorio, (iii) nucleación de especies de monómeros de Ag y (iv) crecimiento que conduce a la formación de partículas metálicas^{96,97,145,146}. En este trabajo se seleccionó estratégicamente el etilenglicol como medio "poliol" para el desarrollo de la reacción. Este compuesto, con un gran número de grupos OH reactivos disponibles, ofrece control sobre la nucleación, crecimiento y aglomeración de las partículas, proporcionando una excelente estabilización coloidal¹⁴⁷. La adición simultánea de PVP como agente de protección permite adaptar la forma y el tamaño de las NP al influir en los pasos de nucleación y crecimiento. Tanto los átomos de oxígeno como de nitrógeno de la unidad de pirrolidona promueven la adsorción de las cadenas largas de PVP en la superficie de Ag, formando una cubierta similar a una envoltura alrededor del grupo y modulando su crecimiento⁷². Los parámetros de síntesis a una temperatura de 160°C y 60 minutos de reacción con doble cantidad de agente estabilizante (PVPx2), permiten la formación de NPs más pequeñas y homogéneamente distribuidas sobre las fibras (A18). El radio crítico para la nucleación de un sistema es inversamente proporcional a la sobresaturación del sistema que a su vez depende de la temperatura, si a ello se suma una interfase macromolecular como el PVP se logra disminuir aún más el ΔG de nucleación por reducción de la tensión interfacial⁴⁷. El comportamiento del recubrimiento de AgNPs sobre las fibras es un reflejo de que el tiempo de reacción fue el principal parámetro para lograr una mejor dispersión de las partículas.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

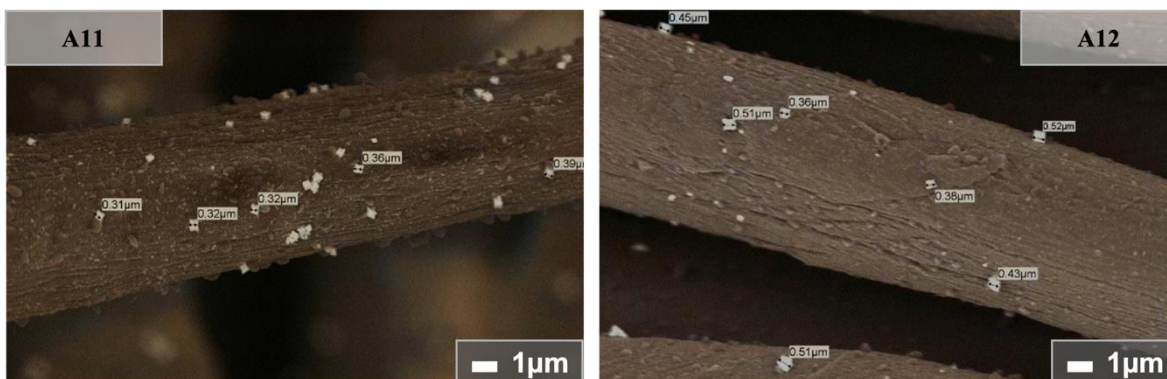


Figura 16. Micrográficas de dos muestras recubiertas con AgNPs: A11 ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx1) y A12 ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx2). En la imagen se reportan los valores de tamaño de partícula, con morfología cúbica, obtenidos del estudio SEM. Para un mejor contraste visual, el color de las imágenes es simulado (falso color).

A la temperatura de 130°C y 60 minutos de reacción en presencia de PVP, se induce la formación de NPs con morfología cúbica sobre las fibras. En la **Figura 16** es posible apreciar cómo las NPs cúbicas de la muestra A11 se encuentran en mayor número y cercanía respecto a la muestra A12, donde las NPs se encuentran espaciadas. Este comportamiento está fundamentado una vez más por la capacidad del PVP para modular el proceso de crecimiento y formación. La plata metálica presenta una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) en la que no existe una fuerza impulsora intrínseca para el crecimiento de las formas anisotrópicas⁶⁷. Sin embargo, se ha sugerido que las fuerzas de interacción entre PVP y diferentes facetas cristalográficas en una red de Ag son sustancialmente diferentes y, por lo tanto, podrían inducir el crecimiento anisotrópico de este metal (un sólido con una estructura altamente isotrópica)¹⁴⁸. Por tanto, los resultados de la muestra A11 y A12, confirman que el PVP es efectivamente el agente directriz de la formación morfológica cúbica de AgNPs (A10, en ausencia de PVP, no presenta esta morfología). Pero, bajo iguales condiciones de síntesis el aumento (x2) de la concentración de PVP no parece realizar cambios a otra morfología, solo mantener su influencia sobre el tamaño y distribución de las NPs. La muestra A11 presentó en promedio un tamaño de cubo de $0.34 \pm 0.03 \mu\text{m}$ mientras que la muestra A12 con PVPx2 mostró un tamaño promedio mayor de $0.45 \pm 0.06 \mu\text{m}$. Esta evidencia, pudiera ser una primera aproximación a posibles mecanismos moduladores por parte del PVP que son independientes de su concentración, y que pudieran estar sujetos a otras variables correlacionadas. En reportes de la literatura científica se muestran resultados que confirman para sistemas coloidales la dependencia de la relación $[\text{PVP}]/[\text{AgNO}_3]$ para lograr

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

estructuras morfológicas anisotrópicas del material^{37,113}. Sin embargo, en presencia del material @celulosa, esta relación parece no tener un efecto directo en las propiedades morfológicas de las AgNPs. Esto se confirma ya que, al duplicar la concentración del agente modificador de superficie (A12, PVPx2), la morfología cúbica se mantuvo, con consecuencias únicamente en el tamaño y distribución.

Por ejemplo, se ha verificado que, bajo ciertas condiciones de síntesis coloidal, la absorción selectiva de PVP en las facetas {100} conducirá a la adición preferencial de átomos de plata a las facetas {111} con la formación de partículas cúbicas¹⁴⁹. Esta línea de evidencia nunca antes se había observado en las fibras de celulosa. Las condiciones de síntesis ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min y PVPx1 / PVPx2) mostraron que la presencia de PVP moduló el crecimiento cúbico de las AgNPs, en este caso interactuando directamente con las fibras, lo que confirma la existencia de condiciones paramétricas específicas que promueven el crecimiento a morfologías atípicas.

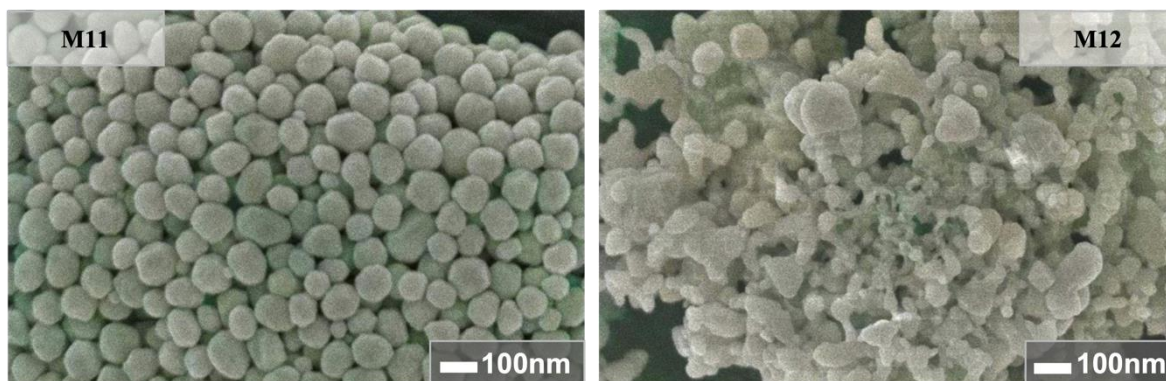


Figura 17. Micrografías de dos muestras coloidales de AgNPs: M11 ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx1) y M12 ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx2). Para un mejor contraste visual, el color de las imágenes es simulado (falso color).

La misma metodología de síntesis que se utilizó en el recubrimiento de las muestras textiles se transfirió a un modelo de síntesis coloidal de AgNPs. Este modelo independiente del material textil, pero con iguales coordenadas de síntesis, es una primera aproximación para establecer cómo se desenvuelve el proceso de nucleación de las AgNPs. Con iguales parámetros de síntesis, pero en dispersión coloidal, la **Figura 17** muestra micrografías reportadas para las muestras M11 ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx1) y M12 ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx2) (nótese iguales parámetros que A11 y A12). Las dispersiones coloidales de

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

AgNPs no presentaron igual morfología cúbica que las muestras textiles (ver **Figura 16**). Las NPs de la muestra M11 se observan con morfología semi-esférica, y dimensiones entre 50 - 100 nm. En la muestra A12, con doble concentración de PVP, se observa un aglomerado con morfología no definida y bordes de partícula difusos. El aumento de las cadenas poliméricas en la solución coloidal parece truncar la nucleación de NPs definidas, probablemente causando impedimento estérico durante su crecimiento. Se comprueba a través de este ejercicio de comparación que la presencia de las fibras durante la deposición *in situ* actúa como una interfaz que probablemente reduce la barrera de tensión superficial. La “nucleación heterogénea” de las NPs en este momento se favorece, controlando los procesos de crecimiento preferencial. Se confirma, por tanto, que bajo las mismas condiciones de síntesis se obtienen diferentes morfologías en ausencia del sustrato, lo que apoya la hipótesis de que el recubrimiento *in situ* de las fibras es un proceso sensible a cada uno de los participantes en la reacción, incluyendo el material textil.

4.1.2. Análisis Estructural e Interacción Interfacial de Compositos AgNPs@celulosa

La descripción de la estructura cristalina y la química superficial de los materiales se realizó con apoyo de patrones de difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Se evaluó una muestra textil cruda o muestra de partida (A00), y seis muestras recubiertas con AgNPs (A01, A02, A03, A16, A17 y A18), seleccionadas dentro de la configuración de parámetros por tener condiciones de síntesis opuestas (100°C vs 160°C, y 30min vs 60min).

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

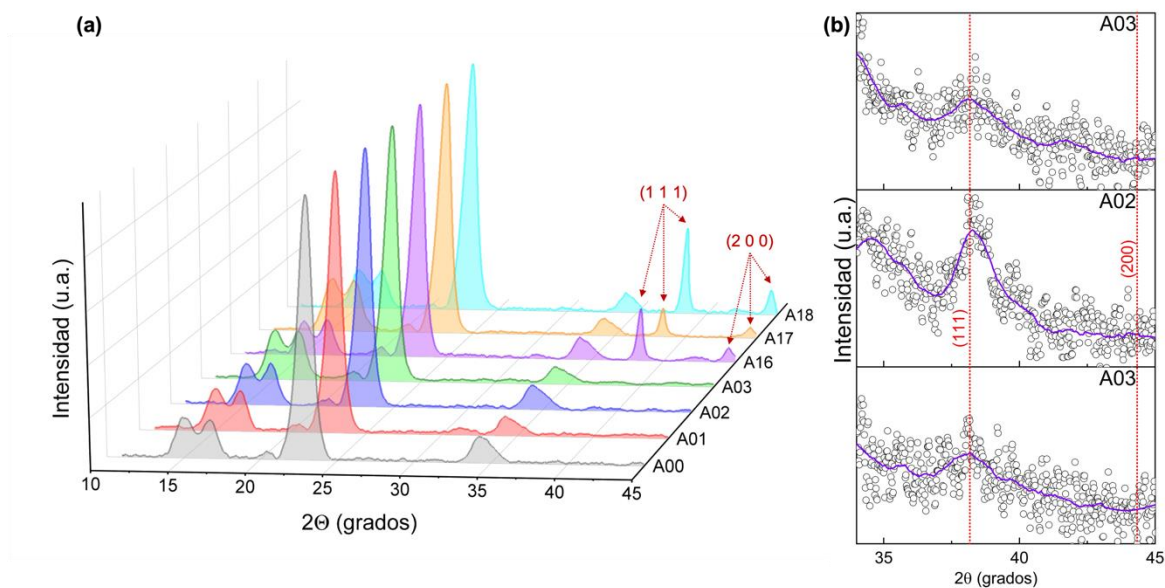


Figura 18. (a) Espectros de DRX para una muestra de celulosa cruda (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx2). (b) ampliación del rango angular donde se esperan reflejos de la plata metálica, para las muestras A01, A02 y A03.

Los patrones de difracción de rayos X en la **Figura 18** revelan los picos más fuertes esperados para la muestra de celulosa cruda (A00). El grupo de muestras sintetizadas a 160°C (A16, A17 y A18), presenta un patrón que coincide con A00 pero con dos picos adicionales a $38,31^{\circ}$ (Ag {111}) y $44,51^{\circ}$ (Ag {200}), que corresponden a los principales picos de reflexión esperados para AgNPs de plata metálica^{92,150,151}. El rango ampliado del recuadro en la **Figura 18b** revela los reflejos del plano (111). La intensidad de las reflexiones para la plata metálica dependerá del grado de coherencia, por lo tanto no solo depende de la concentración relativa y el tamaño de partícula, también estará modulada por la distribución volumétrica de partículas y la orientación preferencial sobre el sustrato. La baja intensidad observada para muestras a 100°C parece estar relacionada principalmente con una menor concentración de plata y menor cristalinidad. Los patrones de difracción de la celulosa confirman que las fibras sometidas al proceso de síntesis no han sufrido modificaciones químicas, y sobre las mismas se valida la presencia de NPs de Ag^0 metálica, con una detección más pronunciada en muestras obtenidas a 160°C .

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

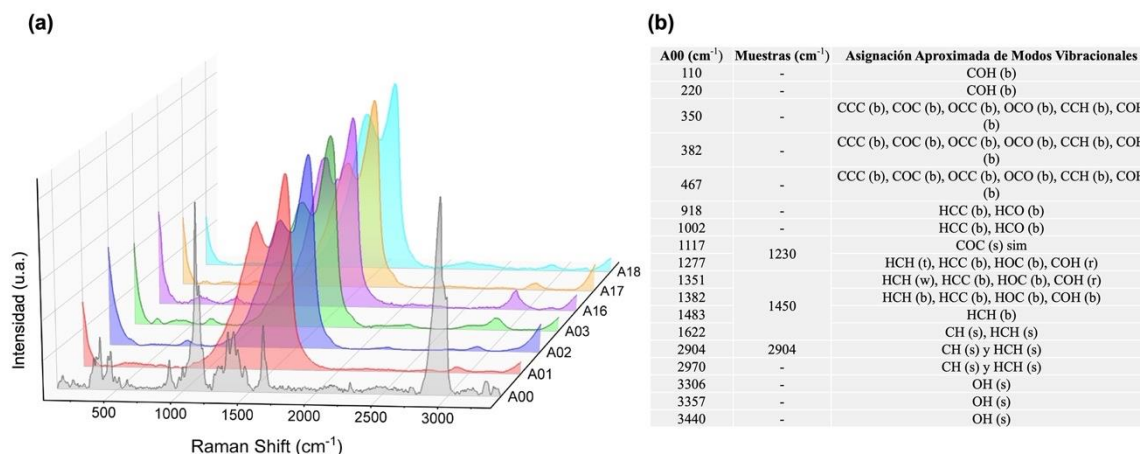


Figura 19. (a) Espectros de dispersión Raman para una muestra de celulosa cruda (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). (b) Tabla resumen de los principales picos observados en la muestra @celulosa (A00) y AgNPs@celulosa (muestras) con su correspondiente asignación aproximada de los modos vibracionales¹⁵¹. Los grupos funcionales denotan señales de flexión (b, del inglés bending), meneo (w, del inglés waging), estiramiento (s, del inglés stretching), balanceo (r, del inglés rocking) y torsión (t, del inglés twisting); en combinación con movimientos simétricos (sim) y asimétricos (asim).

La interpretación de los espectros Raman, analizados en la región de 50 cm⁻¹ a 3 500 cm⁻¹, muestran comportamientos diferentes entre la muestra sin tratar (A00) y las muestras recubiertas (**Figura 19**). La química superficial de A00 refleja un espectro típico para un material celulósico¹⁵¹. En las muestras recubiertas, se observan señales Raman amplificadas que denotan los “puntos calientes” que se generan en la interfase de las NPs metálicas, a consecuencia de la amplificación del campo electromagnético causado por la resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR, de sus siglas en inglés Localized Surface Plasmon Resonance)⁹². Esta localización provoca un incremento de la polarización respecto a la coordenada espacial local que afecta notablemente la probabilidad de emisión del fenómeno Raman.

Las seis muestras textiles recubiertas con AgNPs evaluadas por esta técnica muestran un patrón similar, observándose la amplificación de la señal entre aproximadamente 1 000 cm⁻¹ y 2 000 cm⁻¹. En todos los casos, se observan dos picos pronunciados en las posiciones de 1 250 cm⁻¹ y 1 500 cm⁻¹, que corresponden a las asignaciones de [HCH, HCC, HOC y COH] respectivamente¹⁵¹. Los grupos hidroxilos por tanto, se pueden confirmar como los puntos de nucleación/interacción Ag@celulosa o “puntos calientes”. Este resultado refuerza

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

evidencias previas¹⁵² de la interacción local de AgNPs con estos grupos funcionales dentro de la estructura celulósica.

4.1.3. Análisis Colorimétrico de Compositos AgNPs@celulosa

La **Figura 20** proporciona información imagenológica de las muestras textiles recubiertas con AgNPs. La **Figura 20a** ordena fotografías digitales de la apariencia visual de las muestras según la distribución de parámetros, con el fin de apreciar el color expresado por el textil en condiciones ambientales reales.

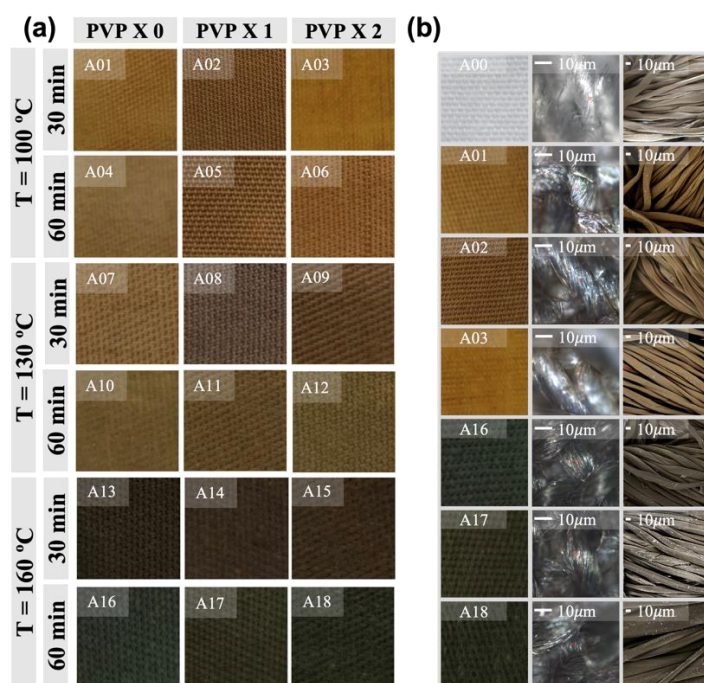


Figura 20. (a) Fotografía digital del aspecto real que reportan las dieciocho muestras textiles recubiertas con AgNPs (A01-A18). Las muestras se clasifican en la barra izquierda en tres parámetros de temperatura (100, 130 y 160°C) y dos parámetros de tiempo de reacción (30 y 60 min). En la barra superior se representan tres parámetros de concentración de PVP (x0 o ausente, x1 y x2). (b) Imágenes digitales, ópticas y microscópicas de una muestra de celulosa cruda (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2).

En la **Figura 20b** se resumen imágenes obtenidas a través de técnica digital, óptica y microscópica, de una muestra de celulosa cruda (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa. Los resultados digitales revelan de forma clara el cambio de coloración

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

de blanco (A00) a tonos marrones, mostrando un aumento visible en la pigmentación del material a medida que variaban las condiciones de síntesis a mayores temperaturas. Los resultados ópticos revelan el oscurecimiento de las fibras en el grupo obtenido a 160°C (A16, A17 y A18), lo que podría reflejar una mayor cobertura de AgNPs. Estos resultados combinados con una técnica más sensible como SEM permiten establecer una relación visual entre recubrimiento y color, donde las micrografías confirman los diferentes grados de densidad de AgNPs sobre las fibras.

En partículas metálicas nobles (por ejemplo, Ag), se observan propiedades dependientes del tamaño, como la resonancia de plasmón superficial (SPR, de sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance). Este fenómeno óptico surge de la oscilación colectiva de los electrones de conducción en AgNPs cuando los electrones son perturbados de sus posiciones de equilibrio. La frecuencia y la amplitud de la resonancia son susceptibles a la forma y el tamaño de las partículas, que determinan cómo se polarizan y distribuyen los electrones libres en la superficie⁷⁶. La respuesta sensible de los picos de plasmones de superficie se puede aprovechar para detectar y monitorear ópticamente los eventos de unión entre la superficie de las AgNPs y el sustrato, en este caso, la celulosa⁷⁴. Este efecto se traduce en una variación de color cuando las AgNPs y sus agregados son menores de 100 nm^{120,153}. El color tiene dos efectos principales sobre cómo los humanos perciben los textiles, sensaciones como la frescura o lo caliente está relacionado con las propiedades fisicoquímicas reales del material y con la percepción sensorial. Hoy en día la industria textil es la mayor consumidora de colorantes del mundo, y para estos procesos de pigmentación se desperdicia una gran cantidad de agua¹⁵⁴. Por estas razones, los esquemas de síntesis que benefician a los materiales textiles en color y capacidad funcional pueden ser industrialmente atractivos.

En la **Figura 21** se reportan los datos del espacio de color, incluida la luminosidad (L^*), rojo-verde (a^*) y amarillo-azul (b^*), representados en tres dimensiones con apoyo de un diagrama de cromaticidad. Establecer una relación entre los diferentes parámetros de síntesis y el color obtenido como consecuencia del recubrimiento diferencial de las AgNPs es un eje importante en la emergente industria de los textiles inteligentes.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

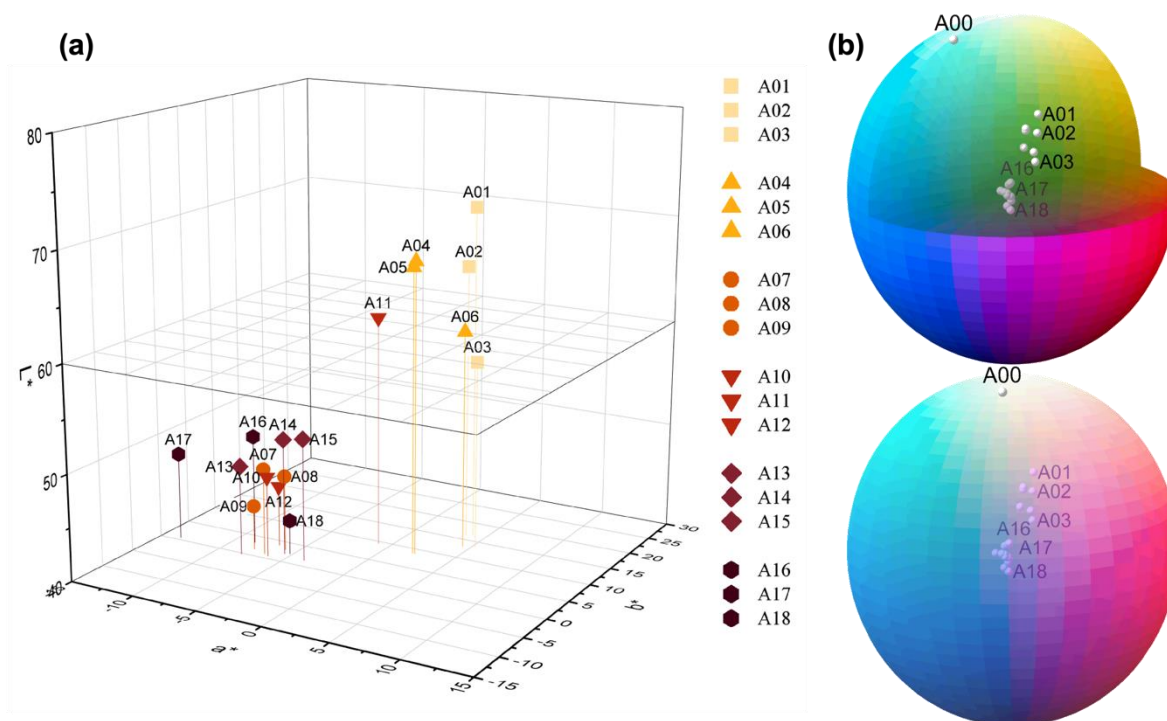


Figura 21. (a) Distribución espacial en tres dimensiones de luminosidad (L^*), rojo-verde (a^*) y amarillo-azul (b^*), y (b) diagrama de cromaticidad de dieciocho muestras textiles recubiertas con AgNPs (A01-A18).

La **Figura 21a** resume resultados con cambios significativos en el color de los tejidos tratados, en su mayoría relacionados con un aumento en la temperatura de reacción. El enfoque más simple para diseñar las propiedades plasmónicas de una nanoestructura de Ag es manipular sus dimensiones, la nitidez de las esquinas o los bordes, y su geometría⁷¹. La manipulación de magnitudes termodinámicas durante un proceso de síntesis, como la temperatura, permite modular la configuración de las AgNPs resultantes¹⁵⁵. Las muestras textiles sintetizadas a 100°C (A01-A06) presentan un color amarillento con una lectura de luminosidad de grupo (L^*) entre valores de 60 y 80, con cambios menores en las medidas a^* y b^* . Estas muestras, como se puede relacionar con los resultados de las imágenes en la **Figura 1**, muestran menos agregados de AgNPs y partículas mejor distribuidas espacialmente. Al aumentar la temperatura de reacción a 130°C (A07-A12) y posteriormente a 160°C (A13-A18), se observa un oscurecimiento progresivo de las muestras, con valores de L^* que se concentran entre 40 y 60. El oscurecimiento de fibras recubiertas con AgNPs está relacionado con la formación de partículas discretas más grandes y la agregación de partículas pequeñas. Con un aumento en el tamaño de las partículas, la banda de absorción

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

cambia a longitudes de onda más largas. Por otro lado, cuando las NPs están lo suficientemente cerca unas de otras, surgen interacciones colectivas entre partículas vecinas. Por lo tanto, la absorción óptica de un agregado de tamaño particular que comprende partículas más pequeñas será similar a la de una sola nanopartícula grande comparable en tamaño al agregado⁷¹. En nuestro caso, y como confirma la **Figura 15**, el aumento de temperatura favorece la formación de AgNPs y agregados de mayor tamaño. La consecuencia de este efecto es un espectro de absorción más amplio y por tanto un cambio de tonos amarillos a marrones. Esta tendencia se observa más pronunciada en muestras obtenidas a la temperatura más alta, donde el oscurecimiento del tejido podría ser el resultado colorimétrico de la interacción colectiva de las AgNPs y sus agregados con el sustrato celulósico. Una partícula metálica sobre un sustrato experimentará un entorno anisotrópico, donde un lado de la nanopartícula mira hacia el sustrato y el otro lado no⁷¹, por lo tanto, una nanopartícula depositada sobre un sustrato tendrá propiedades diferentes en comparación con la misma nanopartícula en una solución. En consecuencia, la interacción produce tonos únicos debido a los efectos inusuales sobre las propiedades plasmónicas de las AgNPs en las fibras, lo que amplía el espectro de oportunidades industriales para este material.

4.1.4. Análisis Térmico de Compositos AgNPs@celulosa

Para monitorear la estabilidad térmica de los compositos, se realizó un análisis termogravimétrico utilizando la técnica TGA (**Figura 22**), de la muestra textil inicial (A00) y seis muestras seleccionadas recubiertas con AgNPs (A01, A02, A03, A16, A17 y A18). Las curvas derivadas de la pérdida de peso en función de la temperatura se investigaron en un rango entre 25°C y 850°C. Igualmente se reporta la derivada de la curva termogravimétrica para cada una de las muestras, en combinación con una tabla que resume las temperaturas sobre las cuales se manifiestan los dos eventos principales de pérdida de peso del ensayo.

El primer evento es similar en todas las muestras, con una disminución gradual del peso entre 25°C y 100°C menor a 10%, atribuido a la evaporación de las moléculas de H₂O adsorbidas en la superficie de las fibras textiles. Posteriormente, el principal evento de reducción de masa ocurre entre 300 - 450°C, el cual está relacionado con la descomposición térmica del

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

polímero de celulosa¹⁵⁶. La derivada de la curva termogravimétrica exhibió dos puntos de inflexión importantes: el primero y más pronunciado entre 317 – 328°C y el segundo, con menor intensidad, entre 351 – 469°C. Ambos eventos se relacionan con la degradación del material orgánico, en este caso celulosa, así como su interacción con las AgNPs. En la tabla de la **Figura 22**, la muestra A00 reporta los mayores valores de temperatura sobre los cuales suceden estos eventos de degradación. En presencia de AgNPs, todas las muestras disminuyeron los valores de temperatura para la expresión de la pérdida de masa, observándose los menores valores en muestras obtenidas a 160°C (A16, A17 y A18), lo que podría ser indicativo de mayor presencia o “calidad” de AgNPs.

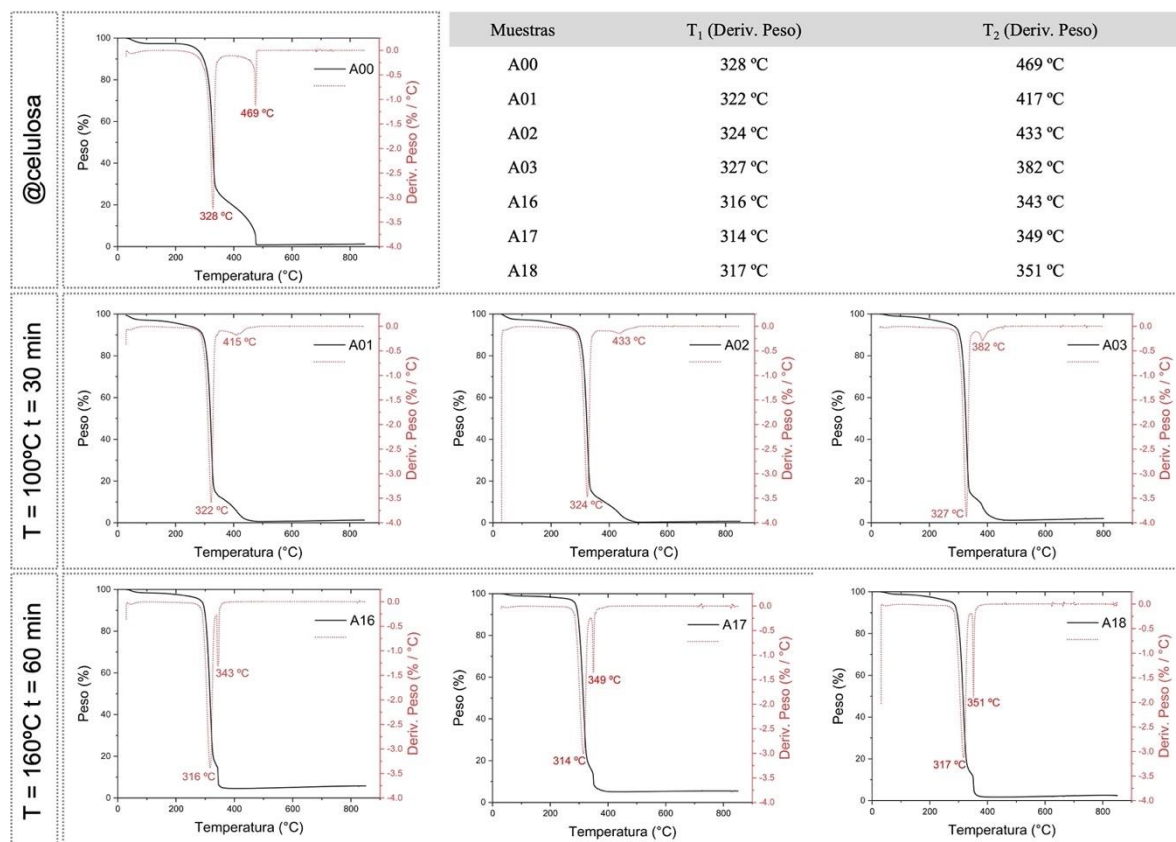


Figura 22. Curvas termogravimétricas y sus respectivas derivadas de pérdida de peso para una muestra de celulosa cruda (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). En la esquina superior se presenta una tabla que resume los valores de temperatura obtenidos del análisis de las curvas.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

En la **Figura 23** se permite comparativamente observar el comportamiento de pérdida de peso de las muestras sin y con recubrimiento. La muestra sin recubrir (A00) presenta un descenso de peso más atenuado entre 350 - 450°C, en comparación con las muestras recubiertas con AgNPs. De manera similar, entre las muestras A16-A18, se observa un efecto pronunciado en este decaimiento en comparación con las muestras A01-A03, lo que podría ser también un indicador de una mayor cobertura de AgNPs en las fibras (ver **Figura 23a**). La presencia de partículas metálicas (por ejemplo, Ag) promueve la transferencia de calor en la superficie del sustrato, lo que acentúa el proceso de degradación polimérica en este rango de temperatura. A partir de 500°C no se observan eventos de pérdida de peso, manteniendo valores constantes hasta los 850°C.

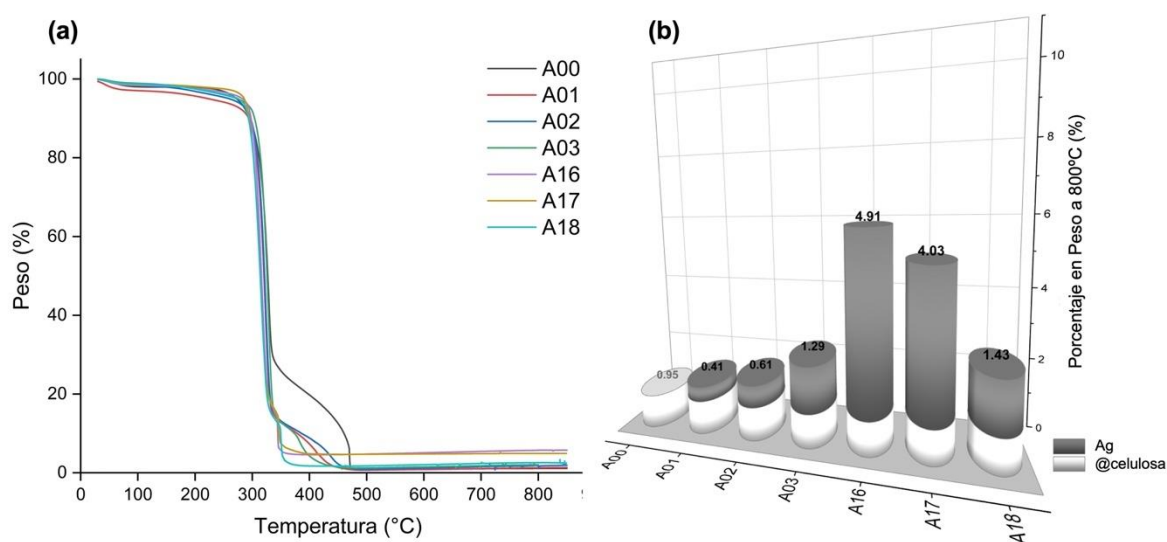


Figura 23. (a) Curvas termogravimétricas y (b) valores porcentuales máxicos a 800°C para una muestra de celulosa cruda (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2).

La **Figura 23b** resume los valores porcentuales en peso de todas las muestras a 800°C. Los residuos del tejido de algodón (muestra A00) a 800°C son del 0,95 % en peso, este aporte se elimina en las muestras recubiertas de AgNPs y los valores mostrados representan el porcentaje promedio en peso exclusivo de las AgNPs. Las muestras sintetizadas a 100°C (A01, A02 y A03) presentan valores porcentuales en peso de AgNPs inferiores a las muestras obtenidas a 160°C (A16, A17 y A18). Este resultado concuerda con la información

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

recolectada de SEM (**Figura 15**), DRX (**Figura 18**) y Colorimetría (**Figura 21**), mostrando que en las muestras A16, A17 y A18 se detecta una mayor presencia de AgNPs. Dentro del grupo de muestras con menor cobertura (A01, A02 y A03), se observa una tendencia al aumento de AgNPs cuando aumenta la concentración de PVP en el proceso de síntesis. Se ha demostrado que el PVP estabiliza el clúster de Ag incipiente formando una capa y modulando el crecimiento de la nanopartícula. La capa de polímero formada es proporcional a la concentración del reactivo, y su estabilidad y grado de cobertura están relacionados con parámetros de síntesis como la temperatura y el tiempo de reacción¹¹¹. La presencia de este polímero en A02 y en mayor medida en A03, favorece la formación de AgNPs en las fibras con respecto a la muestra sin este agente (A01). En cambio, en las muestras sintetizadas a 160°C y 60 min de reacción, la tendencia se invierte en presencia de PVP. A medida que aumenta la temperatura aumenta la entropía del sistema, por lo que, aunque podría favorecerse la formación de NPs, a medida que aumenta el tiempo de reacción la cubierta polimérica se estabiliza y probablemente se compacta sobre el clúster de Ag, impidiendo la correcta unión del clúster sobre las fibras de celulosa y dejando el mayor número de AgNPs en solución.

4.1.5. Cinética de Liberación de Plata en Compositos AgNPs@celulosa

En la **Figura 24** se representa la cinética de liberación de plata de la matriz de AgNPs@celulosa durante 10 días de exposición de seis muestras recubiertas (A01, A02, A03, A16, A17 y A18) y una muestra de celulosa desnuda (A00). Para imitar las condiciones del cultivo celular *in vitro*, las muestras se sumergieron en una solución acuosa y se mantuvieron en agitación y temperatura constantes (37°C). La cantidad de Ag detectada se determinó mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La concentración liberada en el agua desionizada estuvo entre 0,24 - 0,52 ppm en las primeras 24 horas; y desde el día 5 de inmersión y hasta el último día de medición (día 10) se observan valores de liberación estables entre 0,57 - 0,95 ppm (ver **Figura 24a**). Nótese que estas concentraciones superan la solubilidad de la plata a granel en un orden, lo que revela la naturaleza nanoestructurada del sistema^{157,158}.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

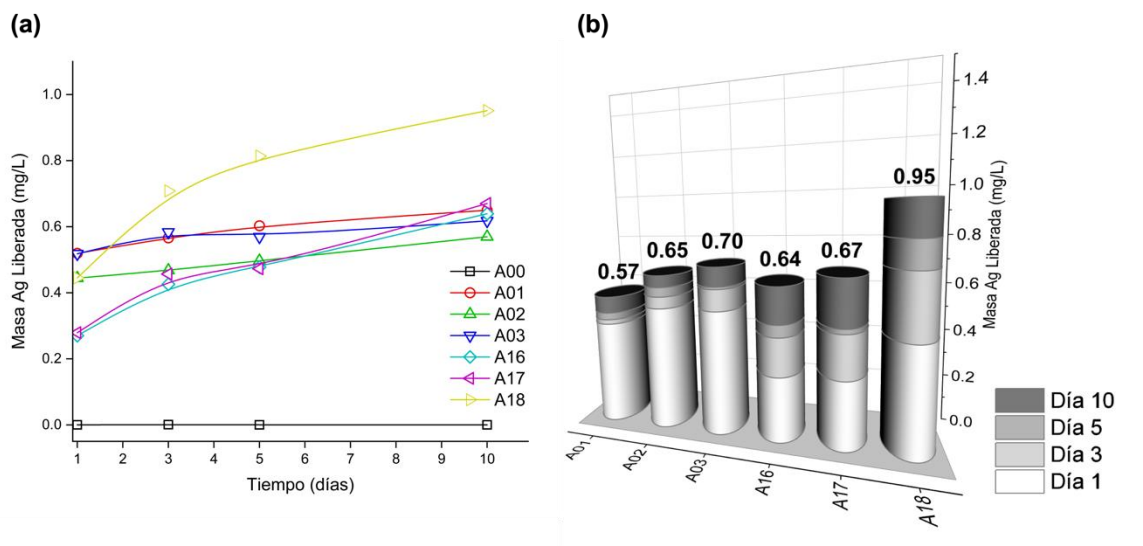


Figura 24. (a) Comportamiento de liberación de plata en función del tiempo de inmersión y (b) masa de plata liberada en solución por día, para muestras de algodón desnudo (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx2). La liberación acumulada de Ag en mg/L se obtuvo del análisis químico mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La **Figura 24b** resume la cantidad de Ag liberada, donde se observa una mayor tendencia de liberación en ambos grupos de muestras a medida que aumenta la presencia de PVP en el proceso de síntesis. El grupo de muestras obtenidas a 100°C (A01, A02 y A03) liberan menos Ag en comparación con el grupo de muestras sintetizadas a 160°C (A16, A17 y A18). El análisis de este resultado define que las características intrínsecas de cada material derivadas del proceso de síntesis, como la presencia del polímero o la temperatura de reacción, tienen una influencia directa en el comportamiento de fuga de las AgNPs adheridas al tejido de celulosa. En el caso de las muestras A01 y A16 se observa un menor contenido liberado con respecto a sus pares, por lo que se puede inferir que la adherencia de la plata a la superficie es más eficiente. Como se observa en los pares A02 y A17 (obtenidos con PVPx1) y los pares A03 y A18 (obtenidos con PVPx2), a medida que aumenta la concentración de polímero también aumenta la presencia de Ag en la solución, por lo que se deduce que este reactivo induce impedimento estérico en la interacción con el textil, y por lo tanto se separa más fácilmente. Para fines de protección antibacteriana a largo plazo, este resultado es sobresaliente ya que se necesita una liberación prolongada y constante de cationes de Ag superior a $0,1\text{ ppb}$ para inhibir eficazmente el crecimiento bacteriano^{159,160}. Los valores de

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

liberación también están dentro del rango establecido por la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, de sus siglas en inglés European Food Safety Authority) para lograr efectos antibacterianos, en el que los iones migrados deben estar dentro del rango límite legal de 50 mg Ag⁺/kg de alimento para el envasado de alimentos¹⁶¹. El comportamiento del perfil de liberación de todas las muestras muestra la mayor liberación de fracción de masa en las primeras 24 horas, lo que coincide con el modelo generalmente deseado para la liberación de fármacos. La capacidad de liberar inicialmente concentraciones terapéuticas efectivas del principio activo y seguir un comportamiento de mantenimiento cinético son dos de los pilares a buscar en la creación de materiales con posibles aplicaciones médicas¹⁶², como es el caso de los apósitos inteligentes para heridas.

El proceso de difusión de las AgNPs al medio acuoso puede ofrecer evidencias de propiedades importantes de la interacción el sustrato y las NPs. Los modelos matemáticos son una herramienta importante para entender procesos de difusión y distribución de formulaciones farmacéuticas¹⁶³. Los procesos de liberación de fármacos *in vitro* e *in vivo*, deben ser analizados a profundidad para alcanzar el diseño óptimo de nuevos sistemas. El modelo matemático de liberación de Korsmeyer-Peppas se usa a menudo cuando se desconoce el mecanismo de liberación exacto o cuando convergen varios tipos de fenómenos¹⁶⁴. El modelo utiliza una ecuación semiempírica integral que describe la liberación de solutos de los sistemas poliméricos, estableciendo una relación exponencial entre la liberación y el tiempo (Ecuación 1)¹⁶⁵.

$$f_1 = \frac{M_i}{M_\infty} = k_{KP} t^n \quad \text{(Ecuación 1)}$$

donde f_1 es la cantidad de fármaco liberado, M_∞ es la cantidad de fármaco en el estado de equilibrio (a veces muy cercano a la cantidad de fármaco contenida en la forma de dosificación al comienzo del proceso de liberación), M_i es la cantidad de fármaco liberado en el tiempo t , k_{KP} es la constante de incorporación de modificaciones estructurales y características geométricas del sistema (también considerada la constante de velocidad de liberación), y n es el exponente de liberación (relacionado con el mecanismo de liberación del fármaco) en función del tiempo t ¹⁶⁵.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

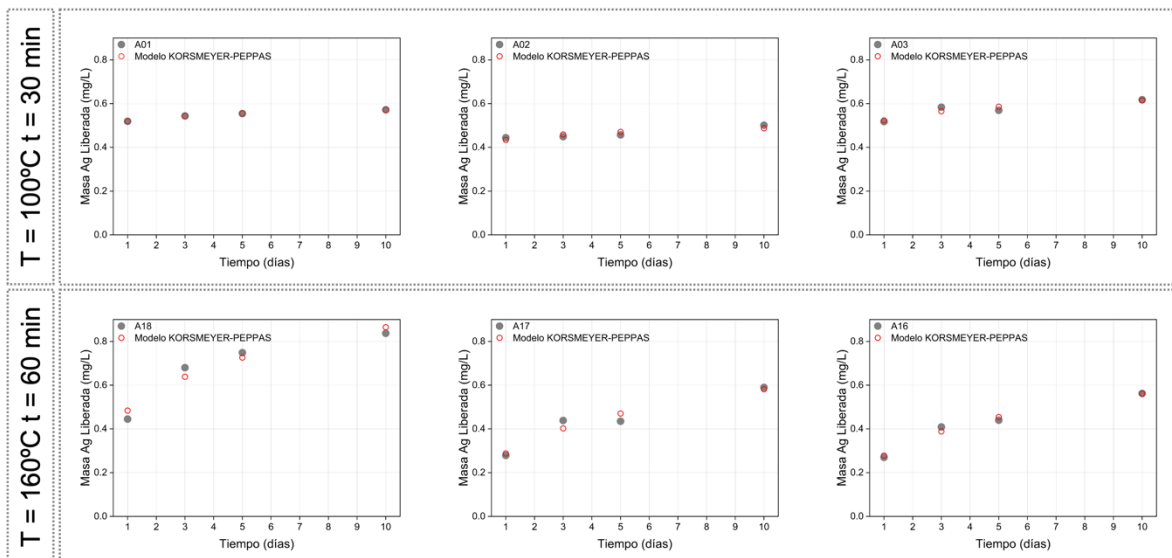


Figura 25. Comportamiento de la liberación de plata en función del tiempo (esferas grises) en conjunto con el ajuste matemático realizado por el modelo matemático de Korsmeier-Peppas (esferas rojas) para seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx2).

Tabla 2. Resultados de los cálculos de los parámetros de Korsmeier-Peppas para la constante de velocidad de liberación (k_{KP}) y el valor del índice de difusión (n), para seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx2)

KORSMEYER-PEPPAS RELEASE MODEL			
Muestras	k_{KP}	n	R^2
A01	0.519	0.042	0.9998
A02	0.434	0.050	0.8476
A03	0.523	0.070	0.9347
A16	0.278	0.305	0.9921
A17	0.288	0.306	0.9717
A18	0.484	0.252	0.9730

La aplicación del modelo matemático permitió, con los valores obtenidos de la técnica ICP-MS, estimar un comportamiento ajustado del proceso de difusión (**Figura 25**) en seis muestras textiles recubiertas. Los valores ajustados por el modelo se comportaron similar a los valores reales. En la **Tabla 2** se resumen los parámetros del modelo Korsmeier-Peppas, mostrando en casi todas las muestras un buen ajuste R^2 , lo que evidencia la certeza del modelo en las condiciones evaluadas.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

Los valores calculados del índice de difusión permiten clasificar y estimar los mecanismos de liberación que ocurren. Con base en este modelo, todas las muestras, a excepción de A03, revelan valores entre $0 < n < 0,5$, que responden a un modelo de Fickian donde la liberación de solutos se rige por la difusión. La velocidad de transporte del disolvente es mucho mayor que el proceso de relajación de la cadena polimérica, por lo que el equilibrio de absorción en la superficie expuesta del sistema polimérico se produce rápidamente, lo que conduce a condiciones de unión dependientes del tiempo. La cinética de este fenómeno está entonces dominada por la difusividad¹⁶⁵. Entre las muestras destaca el resultado de A03 con $0.5 < n < 1$, que responde a un modelo de transporte no fickiano o anómalo, y el mecanismo de liberación en este caso está regido por difusión e hinchamiento¹⁶⁶. En este caso particular, la doble concentración de PVP utilizada en el proceso de síntesis podría influir en una respuesta de liberación anómala a través de mecanismos poco claros.

Para futuras aplicaciones bactericidas dependientes, la relación A^0/A^+ representa un valor de referencia para el enfoque del mecanismo de eliminación. La **Tabla 3** informa estos resultados teniendo en cuenta i) la evidencia de DRX de la presencia de Ag^0 cubriendo las fibras (**Figura 18**), ii) los valores porcentuales en masa de Ag^0 obtenidos por TGA (**Figura 23**), iii) la evidencia de que el mecanismo de disolución se rige por los procesos de difusión (**Figura 24**), y iv) los valores de concentración total del ion Ag^+ medidos por ICP (**Figura 25**).

Tabla 3. Resumen de la relación entre la plata soluble liberada y la plata metálica total (A^+/A^+ y A^0/A^+) para para seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). Los cálculos se realizaron a partir de los datos de liberación obtenidos por ICP y los datos de masa (Ag^0) reportados por TGA. Nótese que una pequeña fracción de la plata liberada podría encontrarse en forma de plata metálica.

Muestras	$Ag^+ + Ag^0_{liberado}$	Ag^0_{total}	Ag^0/Ag^+	Ag^+/Ag^0
	ICP (ppm)	TGA (%)		
A01	0.57	0.40	7,018	0.014%
A02	0.65	0.61	9,385	0.011%
A03	0.70	1.29	18,429	0.005%
A16	0.64	4.91	76,719	0.001%
A17	0.67	4.03	60,149	0.002%
A18	0.95	1.43	15,053	0.007%

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

El cálculo de la **Tabla 3**, supone que la plata total liberada al medio obtenida por ICP corresponde esencialmente a plata iónica soluble (acumulativa), mientras que la cantidad de plata metálica corresponde a la plata total presente en el tejido de algodón obtenido a partir de los datos de masa determinados por TGA. La plata solubilizada en iones tiende a recrystalizarse en compuestos poco solubles en las cercanías de las paredes celulares, no quedando muy claro cuál es el efecto real de la relación Ag^+/Ag^{0167} . Por otro lado, la dependencia de la solubilidad del tamaño de las NPs y su distribución introduce incertidumbres adicionales al establecer el papel cuantitativo de la plata iónica. Por tanto, aunque A^+/A^0 y A^0/A^+ pudieran tomarse como parámetros indicativos de la respuesta bactericida, en presencia de sistemas heterogéneos como en las muestras textiles evaluadas este tipo de análisis requieren de experimentación especializada.

4.2 Respuesta Térmica de Compositos AgNPs@celulosa

La **Figura 26** muestra la evolución del comportamiento de disipación de calor de las muestras, resumida en forma de imágenes infrarrojas tomadas durante los primeros 22 segundos después de un pulso de calentamiento. El termograma revela un calentamiento rápido de las muestras y un enfriamiento sistemático posterior. El análisis comparativo entre muestras permite observar una amplia gama de respuestas térmicas según las características intrínsecas de cada material evaluado. Por ejemplo, la muestra A18 experimenta cambios de temperatura fuertes y pronunciados, en comparación con la muestra A01 con diferencias más pequeñas en su respuesta térmica a lo largo del tiempo. Sin embargo, aunque el termograma de la **Figura 26** permite visualizar el proceso de disipación de calor, las imágenes termográficas pueden verse fuertemente influenciadas por las propiedades ópticas de las muestras y, por lo tanto, generalmente no son una medición directa de la temperatura de la superficie. Para realizar un análisis numérico de la evolución temporal de la temperatura en los compositos, se utilizó un segundo método basado en el uso de termistores.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

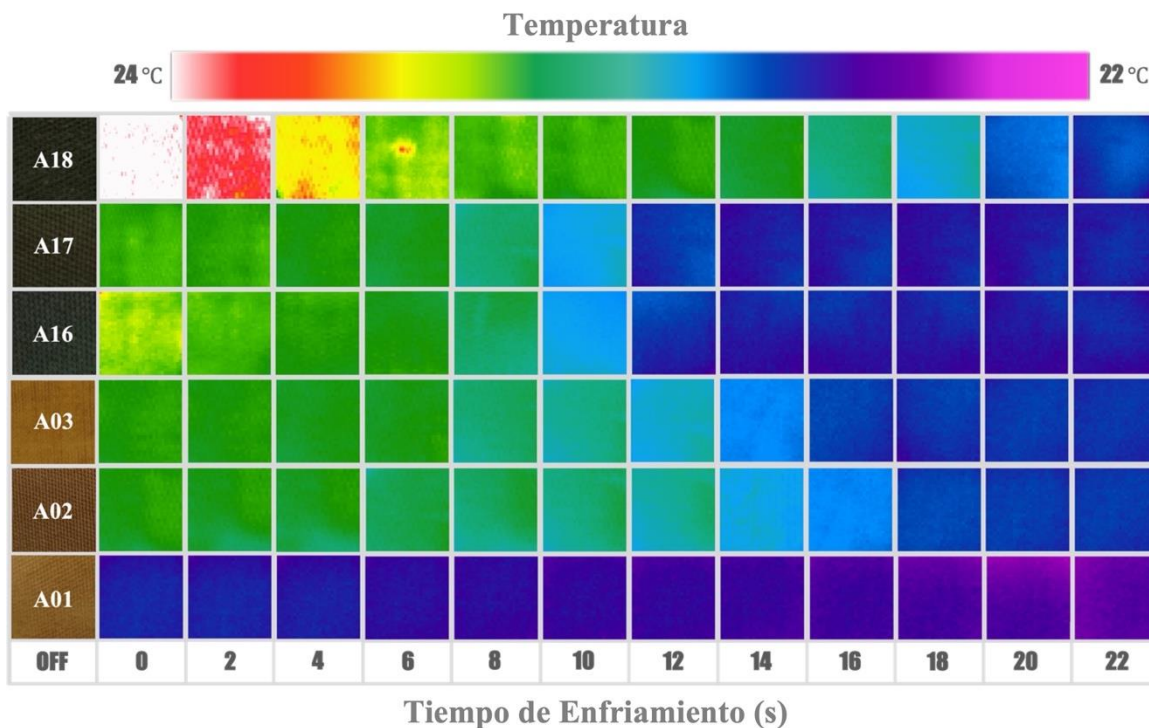


Figura 26. Imágenes infrarrojas de la respuesta térmica en dependencia del tiempo, para seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx2). Se muestran los primeros 22 segundos.

Los perfiles de temperatura por termistores de las muestras se revelan en la **Figura 27**, donde, en la primera etapa, la temperatura aumenta en unos pocos segundos, seguida de una disminución a un ritmo mucho menor durante decenas de segundos. La primera etapa está dominada por la absorción óptica de la muestra, mientras que la segunda depende de la emisividad y las propiedades térmicas, así como de la interacción con el entorno circundante.

La disminución de la temperatura durante la segunda etapa implica varios procesos complejos, que podrían parametrizarse en múltiples exponenciales dependientes del tiempo^{168,169}. Sin embargo, en este tipo de materiales compuestos, el intervalo de tiempo en el que domina cada dependencia funcional no es fácil de determinar. Por lo tanto, para analizar la evolución de la temperatura, se utilizó un enfoque práctico y útil en el análisis de procesos de dispersión¹⁷⁰. El criterio utilizado consiste en determinar el tiempo de decaimiento o enfriamiento (τ), en el cual la temperatura desciende a un tercio de su valor máximo.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

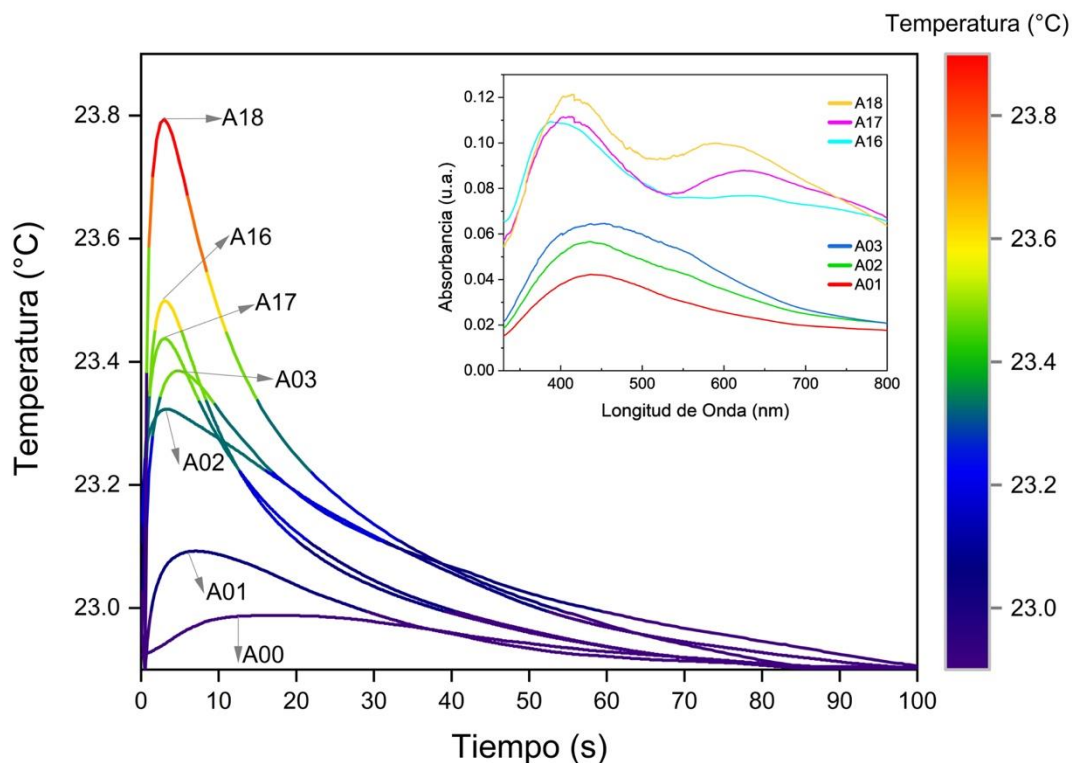


Figura 27. Perfil de temperatura para muestras de algodón crudo (A00) y seis muestras de AgNPs@celulosa seleccionadas: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). Las muestras se calentaron por medio de un flash instantáneo, y el decaimiento de la temperatura se midió hasta los 100 s utilizando una técnica basada en termistor. En el recuadro, se presentan los espectros de absorción correspondientes para las mismas muestras.

En la **Figura 28** se representa la correlación en tres dimensiones entre: i) la capacidad de absorción de cada sistema (absorbancia integrada), ii) cómo se expresa en la evolución térmica del material, en este caso respecto a la etapa de enfriamiento (τ) y iii) la temperatura de síntesis, que en evidencias anteriores reportadas en este escrito ha demostrado ser un parámetro directriz de múltiples propiedades.

En la **Figura 28** se comprueba que existe una relación lineal entre tiempo de enfriamiento, absorbancia integrada y temperatura de síntesis de las muestras, mostrando resultados que se congregan en dos grupos. Este comportamiento está relacionado con las propiedades ópticas resultantes de las diferentes formas de aglomeración de las AgNPs, que se analizan

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

detalladamente a continuación con apoyo de los parámetros extraídos del análisis de datos (**Tabla 4**).

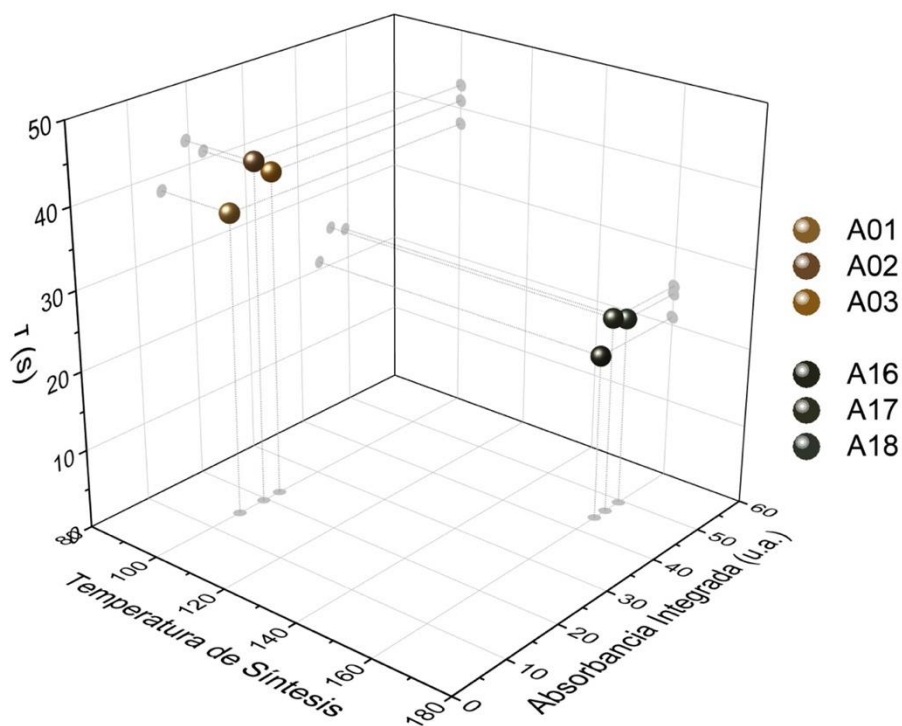


Figura 28. Correlación tridimensional entre absorción integrada, tiempo de caída de la temperatura (τ) a un tercio de su valor máximo y temperatura de síntesis, para seis muestras de AgNPs@celulosa seleccionadas: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ min, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ min, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ min, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60$ min, PVPx2), determinado a partir de sus perfiles de temperatura que se muestran en la Figura X.

La tercera columna de la **Tabla 4** muestra la concentración de AgNPs fijadas al textil, obtenida del análisis termogravimétrico de las muestras (ver **Figura 23**). Los valores del tiempo de enfriamiento (τ) varían de 25s para A17 a 43s para A02, y el cambio de temperatura (ΔT) varía de 0.9°C para A18 a 0.23°C para A01. Dado que la matriz textil de partida es la misma, las diferencias observadas están por tanto relacionadas con la concentración, tamaño, forma y aglomeración de las AgNPs fijadas, así como con la cantidad de PVP añadida y la interacción consecuente. Para determinar adecuadamente la dependencia del tiempo de enfriamiento en el proceso de transferencia de calor se requiere el uso de un experimento más completo y sofisticado, el cual está en desarrollo y será presentado en un trabajo futuro. Sin

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

embargo, es posible proyectar en este resultado que también la temperatura parece ser clave en las propiedades medidas. Los valores de enfriamiento rondan los 40 s para muestras sintetizadas a 100°C, a diferencia de las muestras obtenidas a 160°C con aproximadamente la mitad del tiempo (20 s). Los valores de absorbancia integrada por otra parte se reportan alrededor de 20 u.a. para muestras A01/A02/A03, y el doble (alrededor de 40 u.a.) para A16/A17/A18. Futuras investigaciones podrán ayudar a definir en este sentido el porqué de la relación lineal e inversa entre ambos parámetros.

El formato de investigación elegido en este trabajo incluyó un proceso de síntesis estructurado, a partir del cual las muestras obtenidas a 100°C y 160°C exhiben claras tendencias grupales, independientemente de otros parámetros de síntesis. Los resultados colorimétricos (ver **Figura 21**) muestran un comportamiento en los valores reportados de L*, a* y b* que se pueden agrupar de acuerdo con la temperatura de síntesis. El análisis termogravimétrico de la **Figura 23** también respalda esta idea al informar del comportamiento de pérdida de peso, así como los valores de concentración de Ag porcentuales, que se agrupan por similitud según la temperatura. Como se explicó anteriormente en esta sección, los espectros de absorbancia (consulte la **Figura 27**) también muestran dos tipos de perfiles característicos entre los grupos de muestras a 100 °C y 160 °C. El tercio del valor máximo de temperatura, así como la absorbancia integrada (**Tabla 5**) de las muestras, nuevamente denotan un comportamiento de grupo dirigido por el mismo parámetro de temperatura. Está claro a través de diferentes caracterizaciones que el parámetro de temperatura es clave para lograr cambios pronunciados en las propiedades del material. El doble plasmón observado en las muestras obtenidas a 160°C (A18) parece ser consecuencia de un proceso de síntesis a dicho valor de temperatura, y que es además el fenómeno principal y condicionante de las respuestas funcionales reportadas por el material.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

Tabla 5. Presentación de parámetros extraídos del análisis de datos: tiempo de caída de la temperatura (τ) a un tercio de su valor máximo, porcentaje de AgNPs fijados obtenidos del análisis termogravimétrico y valores numéricos de la absorbancia integral, de seis muestras de AgNPs@celulosa seleccionadas: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2).

Muestra	τ (s)	AgNPs Fijado (%)	Absorbancia Integral (320–1000 nm)
A01	38	0.40	15.2
A02	43	0.61	19.5
A03	41	1.28	22.5
A16	21	4.91	44.1
A17	25	4.03	46.4
A18	24	1.43	49.4

Los resultados de la **Figura 27** y el porcentaje de contenido de plata estimado termogravimétricamente, permiten una interesante relación entre las muestras analizadas. La **Figura 29** muestra la relación entre la masa estimada (% en peso) de AgNPs y la absorbancia integrada cuando la muestra sufre cambios de temperatura después del pulso de luz^{169,171}. Se observan en este caso tendencias opuestas en ambos grupos de muestras, aparentemente relacionadas con el proceso de formación de las AgNPs y la temperatura de reacción utilizada (100°C y 160°C). En el grupo sintetizado a 100°C se observan mayores saltos de temperatura a medida que aumenta la presencia de plata, mientras que el grupo de 160°C experimenta mayores valores de ΔT con menor presencia de AgNPs. Este tipo de análisis deja en claro que las diferencias en la absorbancia de la muestra inducen diferencias en la tasa de conversión de luz en calor, pero esta conversión no tiene una relación lineal estricta con el contenido de plata que recubre el textil. Entonces, las tendencias parecen responder a una correlación sinérgica entre el tamaño de las partículas, la concentración y el grado de aglomeración de las AgNPs a lo largo de las fibras, todo lo cual afecta las propiedades ópticas intrínsecas del material.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

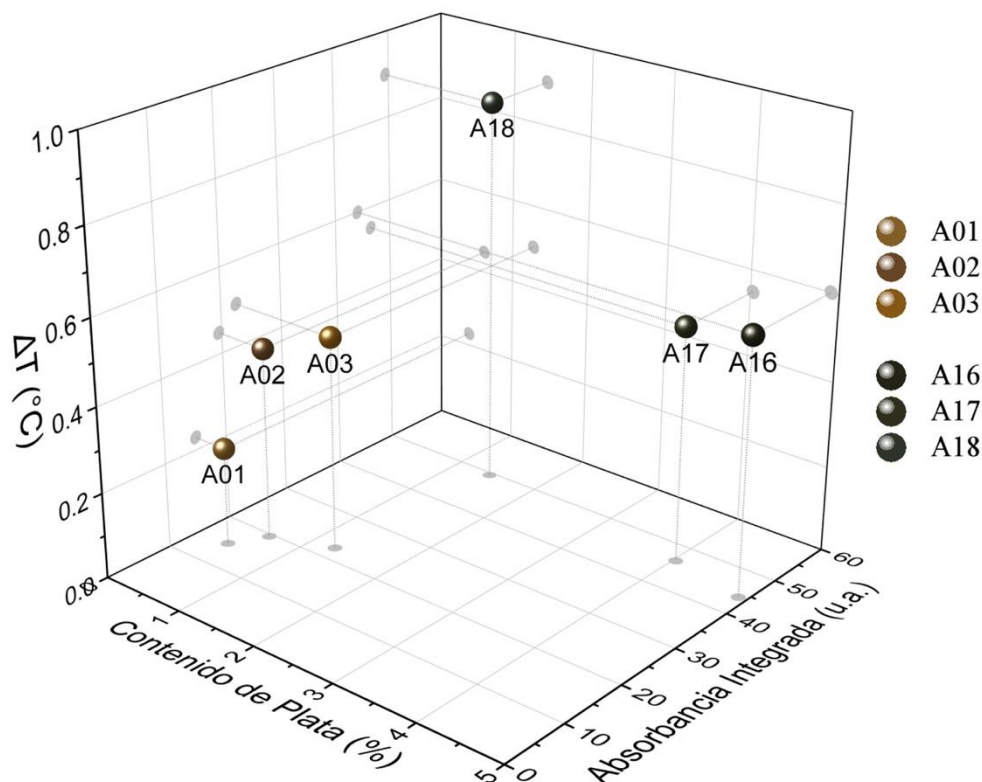


Figura 29. Correlación tridimensional entre la absorción integrada y el porcentaje de contenido de plata estimado termogravimétricamente. La relación se establece considerando las variaciones de temperatura que sufre cada muestra después de un pulso de luz. El análisis se realizó para el mismo conjunto de seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa previamente analizadas: A01 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx0), A02 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx1), A03 ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, PVPx2), A16 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx0), A17 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx1) y A18 ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, PVPx2).

Al monitorear el comportamiento térmico de las muestras, es posible dividir todo el proceso en dos etapas, donde, como se mencionó anteriormente, la primera etapa (calentamiento) está estrechamente relacionada con las propiedades ópticas de la muestra (**Figura 27**). Las muestras con alta absorción también muestran valores más altos de ΔT , mientras que las que tienen baja absorción muestran valores más bajos de ΔT . Este comportamiento está relacionado con el efecto de absorción inducido por el fenómeno óptico LSPR y provocado por la presencia de las NPs de plata^{172,173}. Las oscilaciones coherentes de los electrones en la vecindad de la interfaz Ag-dieléctrica dependen en gran medida del tamaño y la forma de las partículas¹⁷⁴. Por otro lado, los enfoques numéricos y analíticos del comportamiento de LSPR en NPs ilustran que cuando dos o más NPs están en proximidad, los plasmones localizados

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

de las NP individuales interactúan entre sí a través de sus campos ópticos cercanos, creando modos LSPR acoplados^{78,84}. Las frecuencias resonantes de las NPs acopladas dependen por tanto en gran medida de la distancia y configuración entre partículas^{72,175}. La proximidad entre partículas y el grado de aglomeración son factores determinantes en el comportamiento plasmónico, y por tanto modificadores directos de la respuesta térmica del material. La consecuencia del acoplamiento de estas oscilaciones es un desplazamiento espectral (en general, desplazamientos hacia el rojo) con respecto a los plasmones localizados de las NPs individuales^{84,176}. Esto a su vez se verifica a través de la segunda banda (600 – 650 nm) observada en las muestras del grupo sintetizadas a 160°C (recuadro de la **Figura 27**), donde se puede inferir que la aglomeración y proximidad crean efectos de acoplamiento plasmónico que modulan el diferencial térmico. El efecto más pronunciado se observó en la muestra A18, donde se visualizó un recubrimiento de fibras con AgNPs más pequeñas, más cercanas y distribuidas uniformemente que sus contrapartes que sí presentan aglomerados (A16 y A17) (ver **Figura 15**), estimulando la amplificación del fenómeno plasmónico por acoplamiento. En este grupo, las interacciones colectivas de los AgNPs, que también contribuyen al oscurecimiento de la muestra, permiten una mejor absorción de la luz por parte del material y, por tanto, promueven el proceso de conversión de luz en calor. La contribución en la conversión de luz a calor derivada del fenómeno LSPR en las muestras A16, A17 y mayoritariamente en A18, muestra un comportamiento amplificado como consecuencia directa del acoplamiento de los campos dieléctricos de las NPs y no del contenido de plata.

Durante la segunda etapa (enfriamiento), la presencia de plata también es decisiva. En este caso, las muestras A16, A17 y A18 exhiben velocidades de enfriamiento más rápidas (inferiores a 22 s). La tasa de disipación de calor en el aire circundante es impulsada principalmente por AgNPs que tienen una alta efusividad térmica. La efusividad térmica de la plata a granel es de $35\,700\text{ Ws}^{1/2}/\text{m}^2\text{K}$ mientras que para un polímero/textil ronda los $500\text{ Ws}^{1/2}/\text{m}^2\text{K}$ ^{170,177}, setenta veces menor. Dado que la efusividad térmica define la capacidad del cuerpo para intercambiar energía térmica con su entorno¹⁷⁰, se puede explicar por qué las muestras con mayor contenido de plata se enfrían más rápido que otras con menor contenido. El análisis de las muestras que no contienen PVP, A01 y A16, pertenecientes la primera al grupo obtenido a 100°C y la segunda al grupo de 160°C respectivamente, presentan los

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

valores de τ más cortos en comparación con sus compañeros de grupo. Esto indica que el PVP puede estar actuando como una barrera térmica impidiendo que la muestra se enfríe, al dificultar el flujo de calor de las AgNPs, evitando su pronta disipación al medio ambiente. Por otro lado, cuando aumentó el número de AgNPs, la disipación de calor mejoró en cada grupo.

En el primer grupo, la muestra que se espera que tenga la capa más gruesa de PVP (A03) se enfría ligeramente más rápido que A02. Análogamente, A17 se enfría más rápido que A18, teniendo A17 un mayor número de AgNPs. El proceso de enfriamiento en estos sistemas comprende un proceso complejo, involucrando el acoplamiento del transporte de electrones en plata, y fonones en el textil y polímero, mientras que al mismo tiempo se ve afectado por la presencia de los efectos plasmónicos explicados anteriormente.

4.3 Respuesta Bactericida de Compositos AgNPs@celulosa

4.3.1 Ensayo con Muestras Naturales

El acuífero de la península de Yucatán es uno de los más grandes y complejos del mundo; es un medio conector de ecosistemas delicados, una fuente vital para la población de la zona y un preservador y contenedor de material arqueológico y paleontológico. Por la enorme riqueza que resguarda y por los desafíos que imponen el desarrollo urbano y turístico en la región, el ``Gran Acuífero Maya`` representa una excelente oportunidad de investigación y exploración (**Figura 30**).

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA



Figura 30. Imágenes aéreas de los tres tipos de recursos hídricos encontrados en la Península de Yucatán que sirvieron de referencia para la evaluación antimicrobiana de los materiales compuestos: Cenote Chen-Há, Ciénaga Yucalpetén y Playa Progreso.

La respuesta bactericida de los materiales textiles en condiciones ambientales reales fue evaluada usando poblaciones bacterianas provenientes de recursos hídricos típicos de la Península de Yucatán. La **Figura 31** muestra la actividad bactericida del material textil sin recubrir (A00) en combinación con seis compuestos AgNPs@celulosa frente a poblaciones de bacterias obtenidas de tres reservorios de agua en la Península de Yucatán: playa, cenote y ciénaga.

Las muestras frescas se cultivaron en un medio nutritivo adecuado y se investigaron mediante la prueba de difusión en agar. Las muestras textiles fueron en todos los casos efectivas contra bacterias después de 24 horas en contraste con la muestra control (A00). Este resultado demuestra que, en ausencia de las AgNPs, el material carece de propiedades funcionales. La **Figura 31a** (población bacteriana marina) muestra una amplia zona de inhibición alrededor de las películas de AgNPs, incluso superponiéndose entre sí. En la **Figura 31b** (población bacteriana de agua dulce), los halos de inhibición son aún más pronunciados, controlando/eliminando el crecimiento bacteriano en la zona incluso donde se encuentra el

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

material textil de control (A00). Por otro lado, en la **Figura 31c** (población bacteriana de agua salobre de pantano) se puede observar casi una aniquilación completa de las bacterias.

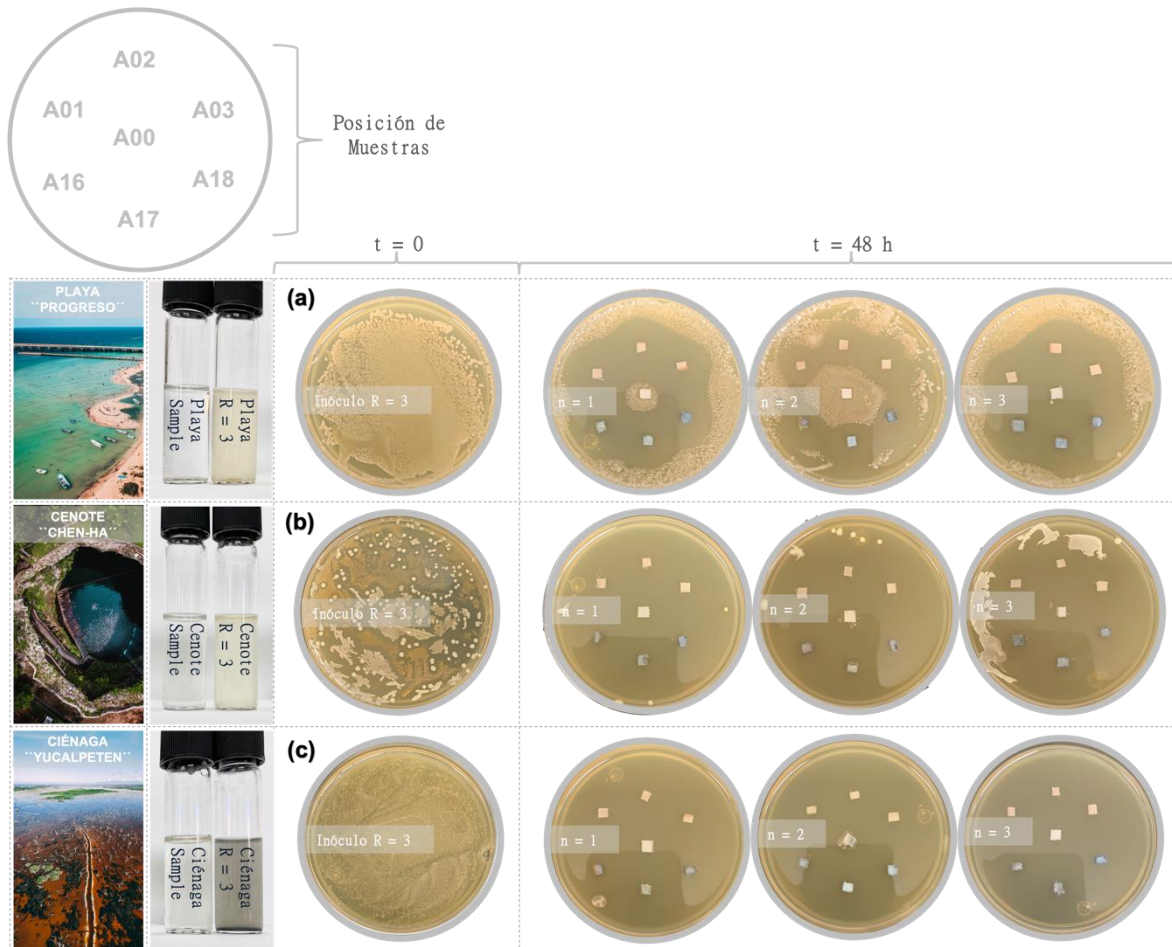


Figura 31. Evaluación de la actividad antimicrobiana de algodón crudo (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). Las muestras recubiertas con AgNPs están dispuestas radialmente y en el centro está la muestra de control sin procesar. El enfrentamiento se realizó mediante la prueba de difusión en agar con poblaciones bacterianas obtenidas de tres depósitos naturales de agua: Playa (a), Cenote (b) y Ciénaga (c).

Los ecosistemas acuáticos son reconocidos como unos de los ambientes con mayor riqueza trófica en cuanto a los organismos que los componen (bacterias, fitoplancton, bentos, etc.). Estimaciones recientes apuntan a que solo se ha identificado el 0,1% de las bacterias existentes, por lo que el análisis realizado en este trabajo se basa en el conocimiento descrito

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

hasta el momento de la fauna microbiana de cada medio natural. El Golfo de México y el Mar Caribe son dos ecosistemas marinos sobresalientes que se unen en el canal de Yucatán. Esta particular situación geográfica favorece la existencia de una alta diversidad bacteriana como *Bacillus*, *Brucella*, *Campylobacter*, *Carnobacterium*, *Chlamydia*, *Edwardsiella*, *Enterobacter*, *Legionella*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Serratia*, *Klebsiella*, *Lactococcus*, *Neisseria*, *Proteus*, *Staphylococcus*, *Stenotrophomonas*, *Streptococcus*, *Treponema*, *Vibrio* y *Yersinia*^{178,179}. La presencia de bacterias potencialmente patógenas en estos ecosistemas costeros, en su mayoría bacterias Gram negativas, debe ser reconocida para garantizar la seguridad del público que accede a las playas. La **Figura 31a** muestra la formación acentuada de halos de inhibición alrededor de cada muestra textil recubierta, respuesta que refleja su potencial bactericida para las poblaciones marinas.

La Península de Yucatán está sustentada sobre piedra caliza extremadamente permeable que se ha erosionado para formar una gran red de acuíferos subterráneos conectados a través de cuevas¹⁸⁰. El colapso o disolución natural de los techos de cuevas llenos de agua abrió el acuífero a la atmósfera, generando miles de cenotes (sumideros) sobre esta península. Esta topografía kárstica típica muestra dos ecosistemas acuíferos diferentes: reservorios de agua abiertos e iluminados (cenotes abiertos) y reservorios de agua cerrados en oscuridad parcial o total (cenotes semicerrados o cerrados). La comunidad microbiana de cenotes abiertos, como es el caso del cenote "Chen-Há", ha sido previamente explorada con una diversidad dominante de géneros: *Sulfurovum*, *Sulfurimonas*, *Methylocystis*, *Acinetobacter*, *Methylothermus*, *Exiguobacterium*, *Lentimicrobiaceae*, *Cyanobium*, *Gracilibacteria*, entre otras en menor proporción¹⁸¹⁻¹⁸³. A excepción del género *Exiguobacterium*, el resto de la comunidad bacteriana encontrada se concentra dentro del grupo Gram-negativo, lo que sugiere nuevamente una alta sensibilidad de este grupo bacteriano (**Figura 31b**) al composito textil.

Los pantanos se consideran zonas de transición porque tanto la tierra como el agua juegan un papel en la creación de este entorno. En la ciénaga de "Yucalpetén" se han detectado bacterias patógenas como los géneros *Salmonella*, *Shigella* y *Vibrio*, bacterias tipo indicador (del género *Escherichia* y *Enterobacter*), tipo descomposición (del género *Pseudomonas* y *Flavobacterium*) y tipo desnitrificante (del género *Pseudomonas*), todas estas especies

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

pertenecientes al grupo Gram-negativas¹⁸⁴. El resultado derivado de la **Figura 31c** muestra una sensibilidad total de la comunidad bacteriana que habita el pantano a las AgNPs, confirmando su relación dañina con la membrana estructuralmente característica de bacterias Gram-negativas.

4.3.2 Ensayo con Muestras de Referencia

Para un esquema completo de la capacidad antibacteriana de las muestras textiles, se llevaron a cabo ensayos de supervivencia cuantitativos con modelos bacterianos de referencias (**Figura 32**), contrastando la muestra de algodón desnudo (A00) con los materiales AgNPs@celulosa. En la evaluación con *E. coli*, bacterias Gram-negativas, se encontró una disminución del crecimiento más pronunciado con respecto a *S. aureus*, bacterias Gram-positivas. En la **Figura 32a** se observa que a partir de la hora 5, las muestras A16, A17 y A18 no mostraron crecimiento, incluso después de 24 horas de experimento. En la misma figura, el crecimiento bacteriano en la muestra A02 está especialmente retardado en comparación con sus compañeros de síntesis (A01 y A03). Por otro lado, en la **Figura 32b** se observa un crecimiento debilitado durante las 24 horas de la evaluación, donde las muestras A01 y A02 presentan la menor pendiente.

En el resultado de liberación de AgNPs (ver **Figura 24b**), el grupo sintetizado a 100°C (A01, A02 y A03) liberó un mayor número de partículas en las primeras 24 horas en comparación con el grupo obtenido a 160°C (A16, A17 y A18). Dado que A02 es un denominador común bactericida en ambos ensayos, la cantidad de AgNPs liberadas en combinación con la presencia del estabilizador de superficie (PVP) utilizado para su síntesis, parecen ser los factores que favorecen particularmente su capacidad bactericida. Este resultado es un ejemplo de que existen condiciones de síntesis específicas que influyen en la respuesta de interacción del material, donde en este caso A02 se comporta como un material bacteriostático que retarda el crecimiento.

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

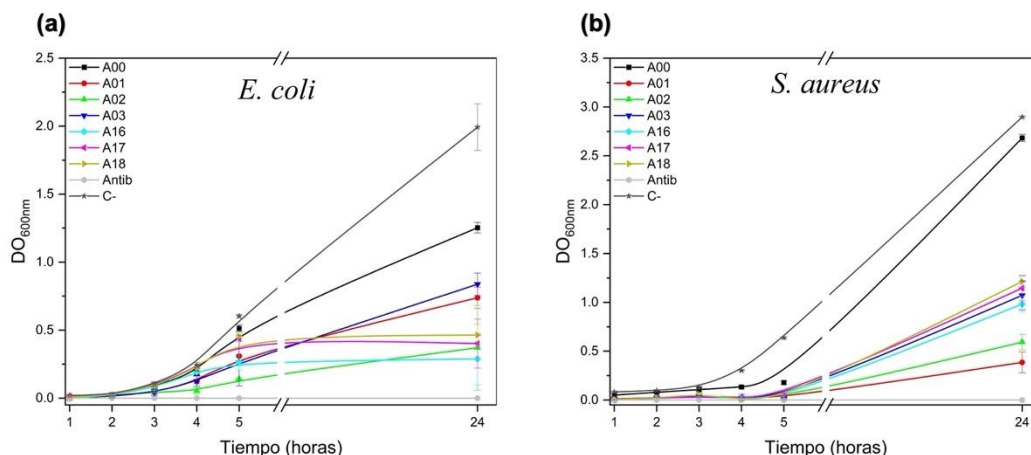


Figura 32. Evaluación cinética de la actividad antibacteriana de algodón crudo (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@celulosa: A01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), A02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), A03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), A16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), A17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y A18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). La evaluación se realizó con muestras ATCC de *E. coli* (a) y *S. aureus* (b).

Las propiedades antibacterianas de las AgNPs dependen principalmente del tamaño, pH, resistencia iónica del medio, y en caso de estar presente del agente modificador de superficie. Uno de los esquemas más validados sugiere que los iones de plata (Ag^+) podrían liberarse continuamente de AgNPs y liderar el mecanismo de acción antibacteriano^{125,129}. Además, como describe teóricamente la ecuación de Ostwald-Freundlich^{185,186}, el tamaño y la forma de las AgNPs influyen en la producción de iones Ag^+ . De acuerdo con esto, los tamaños más pequeños de AgNPs y los arreglos esféricos o cuasi esféricos son más susceptibles a la liberación de iones Ag^+ debido a su mayor área de superficie¹⁸⁷. Por tanto, la agregación de AgNPs reduce la liberación de iones Ag^+ . Este problema podría resolverse con el uso de agentes modificadores como el PVP, mejorando consecuentemente las actividades de disolución efectivas de las AgNPs.

La **Figura 33** revela el crecimiento bacteriano de *E. coli* luego de 24 horas de reacción para la muestra cruda (A00) y las cuatro muestras que reportaron los mejores comportamientos de eliminación: A02, A16, A17 y A18. Los resultados revelan la interrupción total del crecimiento de *E. coli* en presencia del grupo de muestras obtenidas a 160°C, que además comparten la propiedad de ser las muestras con mayor masa de AgNPs recubriendo las fibras (ver **Figura 23**), por lo que podría intuirse que la liberación y muerte por contacto está ocurriendo entre las bacterias y el material AgNPs@celulosa. La atracción electrostática

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

entre las células microbianas cargadas negativamente y las AgNPs cargadas positivamente se ha observado previamente¹²⁶, por lo que propuestas de sistemas nanoestructurados como agentes bactericidas pueden resultar aptos contra patógenos de heridas por quemaduras^{186,188,189}.

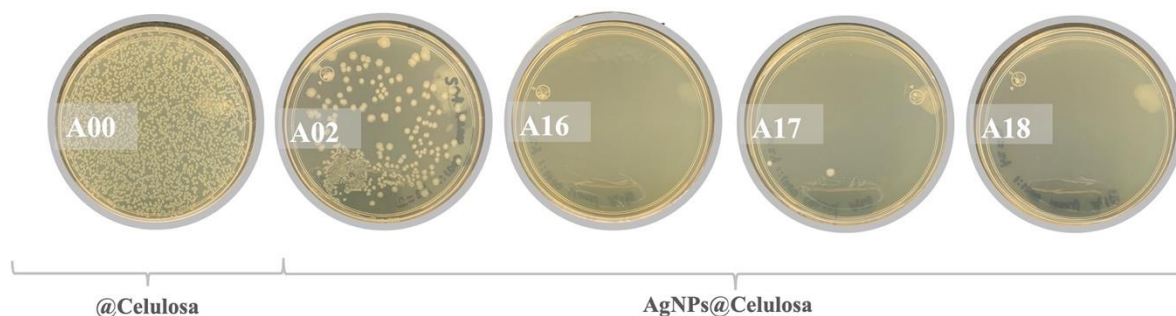


Figura 33. Presencia bacteriana después de 24 horas para las muestras que mostraron mayor respuesta bactericida en *E. coli*: comparación entre muestra de celulosa desnuda (A00) y celulosa recubierta con AgNPs (A02, A16, A17 y A18).

El mecanismo específico de las actividades antibacterianas o la toxicidad de AgNPs aún es indefinido y no se ha explicado por completo. Se ha observado que los iones Ag^+ interactúan con los ácidos nucleicos a través de los grupos fosfato de los nucleósidos que los componen, provocando disrupciones en la estructura y, por tanto, alteraciones en los procesos de propagación celular¹²⁸. Debido a las atracciones electrostáticas y la afinidad hacia las proteínas de azufre, los iones Ag^+ se adhieren a los grupos tiol de las enzimas vitales, lo que afecta la respiración celular y el transporte de iones a través de las membranas, provocando la muerte celular^{16,118,126}. Tan pronto como las células absorben los iones Ag^+ libres, se genera estrés oxidativo mediante la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) como el superóxido de oxígeno ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que desactiva las enzimas respiratorias e interrumpe la liberación de trifosfato de adenosina (ATP)^{128,190,191}.

Además de la capacidad de liberar los iones Ag^+ , las AgNPs podrían erradicar por sí mismos los microbios o las bacterias. Las bacterias cargadas negativamente tienen afinidad por las NPs cargadas positivamente como se espera en el caso de las AgNPs, lo que consolida la unión/atracción con la superficie de la bacteria. Las AgNPs acumuladas desencadenan la desnaturalización de las membranas celulares y, debido al tamaño a nanoescala, tienen la

CAPÍTULO IV RESULTADOS: CELULOSA

capacidad de penetrar a través de la pared celular de las bacterias y, en consecuencia, modificar la disposición de las membranas celulares^{126,192,193}.

La eficacia antibacteriana de las AgNPs también está relacionada con los tipos de bacterias patógenas, o más específicamente con las estructuras de sus membranas externas. Las bacterias Gram-positivas tienen una pared celular gruesa compuesta por múltiples capas de peptidoglicanos que sirven como barrera para los iones Ag⁺ y las AgNPs. Sin embargo, las bacterias Gram-negativas, con una sola capa de peptidoglicanos en su estructura, son más propensas a permear y, por tanto, más propensas a la invasión de Ag con el consiguiente daño explicado anteriormente^{126,128}. Esta afirmación es apoyada por los resultados de la **Figura 31**, donde se observa que las poblaciones con mayor número de especies de este grupo son más sensibles a la presencia de compuestos AgNPs@celulosa. Además, el resultado de la **Figura 32** también confirma este análisis, ya que la tasa de crecimiento de *E. coli* (Gram-negativa) en comparación con *S. aureus* (Gram-positiva) fue menor.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Inmovilización *in situ* de AgNPs sobre
Fibras de Polipropileno. Resultados de
Caracterización en Compositos
AgNPs@polipropileno

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	109
5.1. FUNCIONALIZACIÓN Y DISEÑO DE TEXTILES ``INTELIGENTES``	109
5.1.1. Morfología Superficial de Fibras de Polipropileno Recubiertas	109
5.1.2. Análisis Estructural e Interacción Interfacial en Compositos AgNPs@polipropileno	115
5.1.3. Análisis Colorimétrico de Compositos AgNPs@polipropileno	117
5.1.4. Análisis Térmico de Compositos AgNPs@polipropileno	118

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

5. Discusión de Resultados

5.1. Funcionalización y Diseño de Textiles ``Inteligentes``

5.1.1. Morfología Superficial de Fibras de Polipropileno Recubiertas

El estudio visual de la efectividad del proceso de recubrimiento de las fibras se realizó a través de un barrido electrónico superficial con uso de la técnica SEM. La **Figura 34** evidencia la comparación entre el material textil sin recubrir antes de someterse al proceso de síntesis y el material textil recubierto con AgNPs una vez finalizado. Las imágenes confirman que el proceso de nucleación de AgNPs sobre polipropileno ha sido efectivo y con distribución homogénea sobre el tronco de todas las fibras. Desde la percepción del ojo humano, el material textil al finalizar el proceso de recubrimiento cambia su coloración de blanco a tonos marrones, confirmando también a través de inspección visual que el recubrimiento ha sido homogéneo (inserto en **Figura 34**).

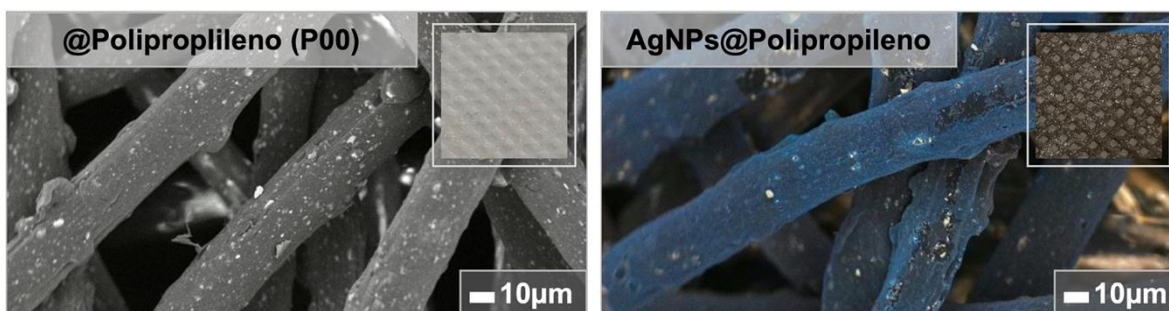


Figura 34. Micrografías seleccionadas obtenidas de estudios SEM de muestra textil sin recubrir (@polipropileno) y muestra textil recubierta con AgNPs (AgNPs@polipropileno). La imagen insertada en la esquina superior derecha representa una fotografía digital del aspecto real del material textil, antes y después del proceso de síntesis. Para un mejor contraste visual, el color de las micrografías es simulado (falso color).

La **Figura 35** muestra micrografías seleccionadas de las muestras resultantes de la combinación de dieciocho coordenadas de síntesis para obtener AgNPs@polipropileno. El notable contraste en la densidad de electrones entre el pellón y la plata metálica permite la fácil identificación de NPs y aglomerados dispersos junto con las fibras.

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

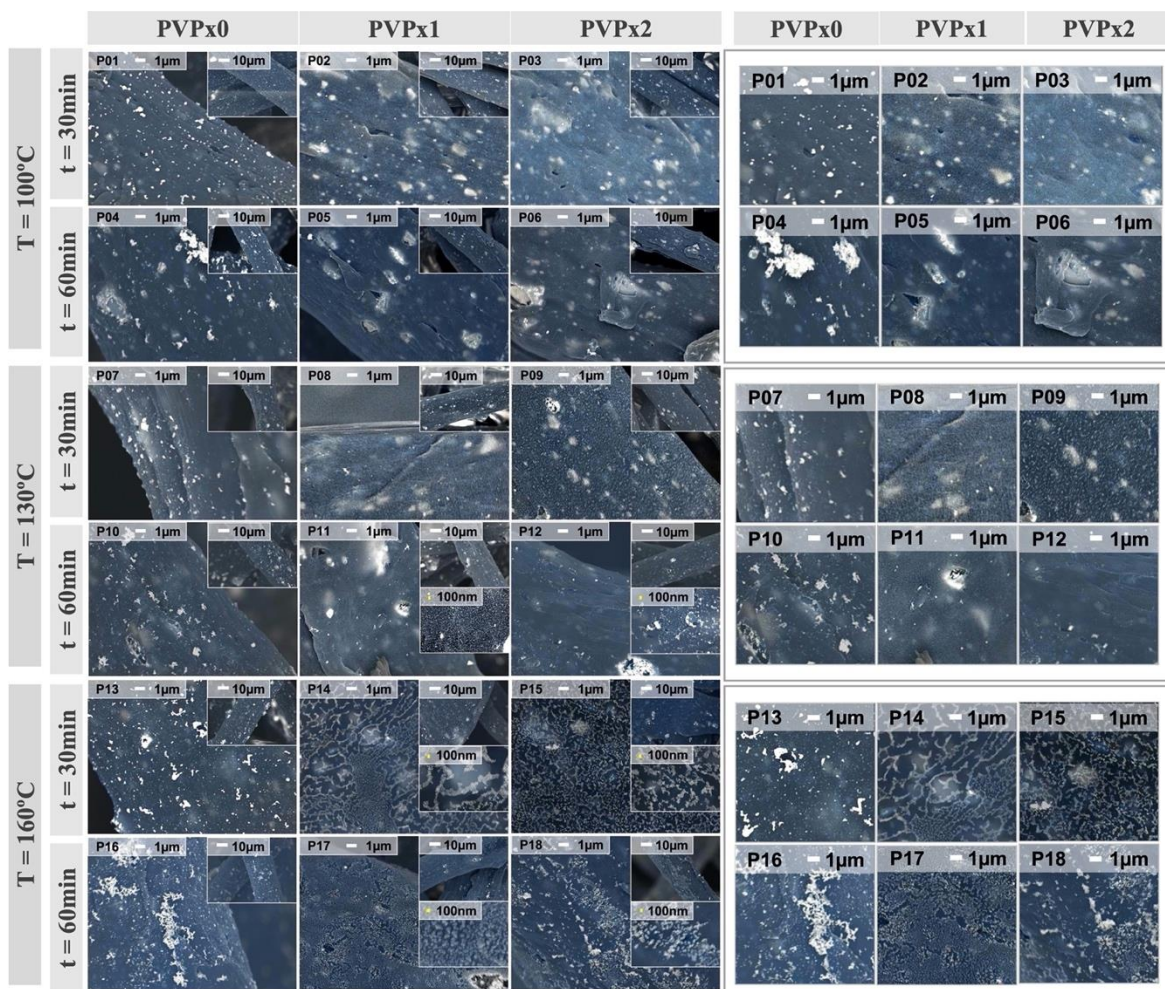


Figura 35. Micrografías seleccionadas obtenidas de estudios SEM de dieciocho muestras textiles recubiertas con AgNPs (A01-A18). Las inserciones dentro de cada imagen corresponden a áreas seleccionadas con alejamiento para visualizar el recubrimiento en múltiples fibras. Las muestras se clasifican en la barra izquierda en tres parámetros de temperatura (100, 130 y 160°C) y dos parámetros de tiempo de reacción (30 y 60 min). En la barra superior se representan tres parámetros de concentración de PVP (x0 o ausente, x1 y x2). Para un mejor contraste visual, el color de las imágenes es simulado (falso color).

La inspección cuidadosa de las micrografías de la **Figura 35** confirma que el aumento de la temperatura y el tiempo de reacción realzan la cobertura de la superficie de las fibras de polipropileno, igual tendencia observaba en fibras de celulosa (ver **Figura 15**). La presencia y el aumento de la concentración de PVP también facilita la dispersión de las partículas sobre la superficie, como también se observó en fibras celulósicas. A pesar de las características estructurales y químicas notablemente diferentes entre ambos materiales textiles, los procesos de nucleación y formación de AgNPs se encuentran evidentemente relacionados.

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

Como se mencionó anteriormente en el modelo @celulosa: i) al aumentar la temperatura se acelera la velocidad de nucleación, ii) al aumentar el tiempo de reacción se privilegia la difusión y afluencia de AgNPs, y iii) en presencia del polímero PVP se protege el clúster naciente contra la autoagregación.

El análisis visual detallado de las micrografías revela en las muestras obtenidas a 130°C y 160°C particularidades en su recubrimiento, no observadas en las muestras obtenidas a 100°C. Nótese que a partir de 130°C y 30 min de reacción las imágenes revelan la formación de pequeñas estructuras no definidas sobre la fibra. Al aumentar el tiempo de reacción a 60 min y con apoyo de una micrografía ampliada, se puede observar que las fibras están efectivamente siendo recubiertas con estructuras tipo clúster de AgNPs (al aumentar el tiempo de reacción, el crecimiento y definición de las AgNPs se favorece). En las muestras obtenidas a 160°C este efecto de nucleación se observa más pronunciado, siempre en presencia de PVP, donde las AgNPs comienzan a mostrar estructuras semi-esféricas y homogéneas en tamaño. En estos valores de temperatura y 30 min de reacción, la muestra P14 presenta AgNPs aglomeradas en forma de racimos, que al duplicar la concentración del polímero (P15, PVPx2) se distribuyen uniformes sin variar en morfología y tamaño. Al duplicar el tiempo de reacción, la inspección visual de la muestra P17 ilustra fibras estrechamente cubiertas con AgNPs, siendo la muestra que revela la máxima cobertura. Bajo iguales condiciones, pero con PVPx2, la muestra P18 rompe la tendencia y revela formación de aglomerados con una distribución sobre la fibra desordenada respecto a su antecesor con menor tiempo de reacción (P15). Esta disrupción puede deberse a un exceso de polímero en solución a tales condiciones de síntesis, donde al duplicar el tiempo habilitado del polímero para interceder en la reacción de nucleación se rompe el equilibrio, perdiendo el control sobre el recubrimiento.

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

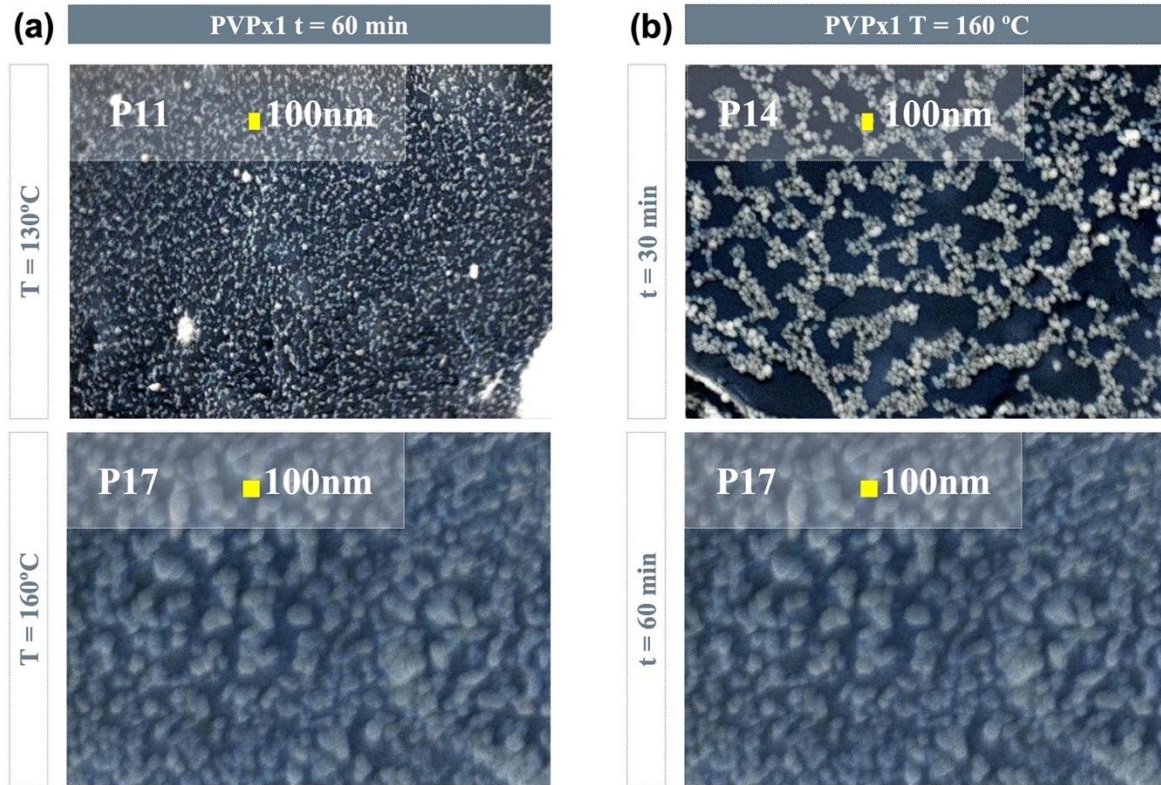


Figura 36. Micrografías comparativas que muestran la influencia entre temperatura y tiempo de reacción para una unidad de concentración de PVP (PVPx1). Se presentan las muestras recubiertas con AgNPs: P11 (T = 130°C, t = 60 min, PVPx1), P14 (T = 160°C, t = 30 min, PVPx1) y P17 (T = 160°C, t = 60 min, PVPx1). Para un mejor contraste visual, el color de las imágenes es simulado (falso color).

En fibras de @polipropileno, queda evidente que el proceso de formación de las AgNPs está siendo modulado por similares mecanismos que en @celulosa, pero con diferente grado. Para una inspección visual y detallada del fenómeno se presentan las **Figura 36** y **Figura 37**. En ambas figuras se establece una comparativa entre parámetros de temperatura y tiempo de reacción bajo una y dos unidades de concentración de PVP respectivamente (PVPx1 y PVPx2). Según describe la **Figura 36**, cuando la reacción de formación ocurre bajo la influencia de una concentración de PVP: i) al aumentar la temperatura aumenta el tamaño de partícula; ii) al aumentar el tiempo de reacción aumenta la densidad de AgNPs sobre las fibras. Por otro lado, en la **Figura 37**, cuando la reacción se desenvuelve en presencia de doble unidad de concentración polimérica sucede que: i) al aumentar la temperatura las NPs mantienen la propiedad de aumentar de tamaño (como en PVPx1); ii) al aumentar el tiempo de reacción se pierde la capacidad de dispersión sobre las fibras (a diferencia de lo sucedido

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

en PVPx1). Este análisis comparativo permite establecer la existencia un equilibrio bajo el cual el tiempo de reacción y la disponibilidad de PVP en solución permite el control fino del proceso de recubrimiento, logrando resultados de cobertura excepcionales como en la muestra P17. Sin embargo, si este equilibrio se pierde no se logran resultados tan favorecedores. Estas evidencias serán de interés para el desarrollo de futuras metodologías para el control fino del recubrimiento de fibras textiles.

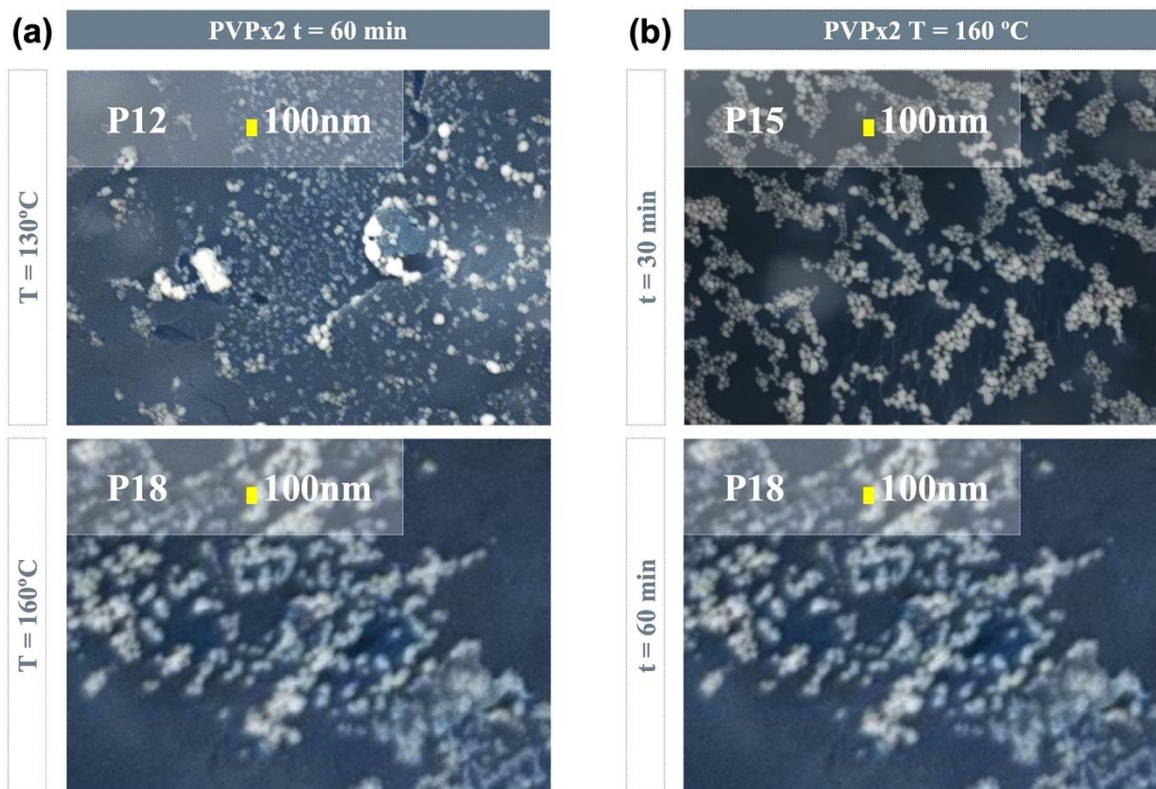


Figura 37. Micrografías comparativas que muestran la influencia entre temperatura y tiempo de reacción para dos unidades de concentración de PVP (PVPx2). Se presentan las muestras recubiertas con AgNPs: P12 (T = 130°C, t = 60 min, PVPx2), P15 (T = 160°C, t = 30 min, PVPx2) y P18 (T = 160°C, t = 60 min, PVPx2). Para un mejor contraste visual, el color de las imágenes es simulado (falso color).

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

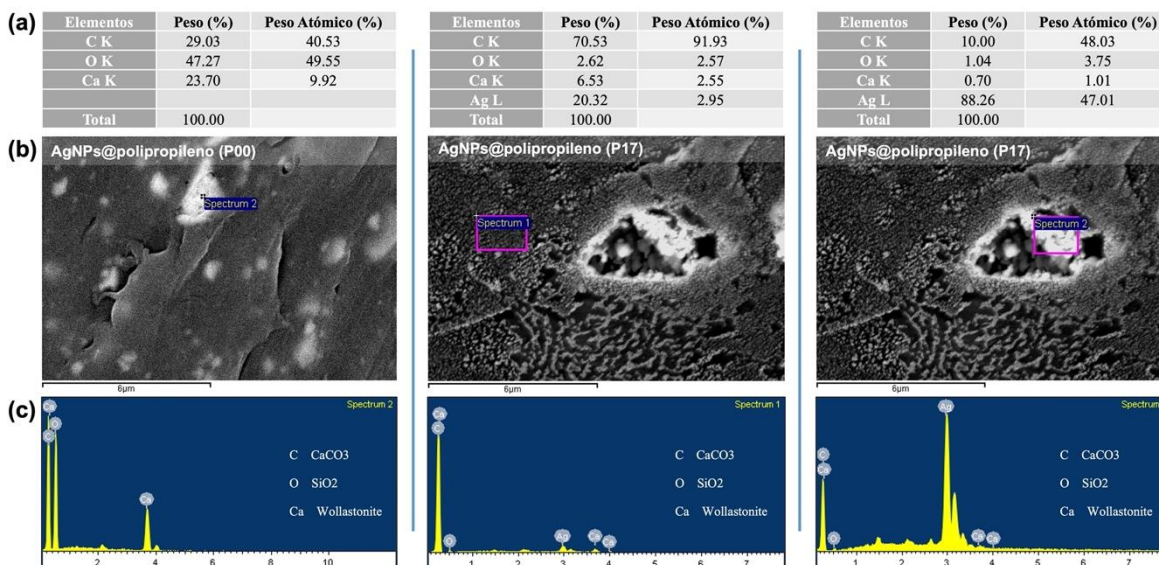


Figura 38. Resultados del análisis SEM/EDS para una muestra de polipropileno crudo (P00) y una muestra de AgNPs@polipropileno (P17; T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1). (a) Tabla resumen de los valores porcentuales reportados por la técnica, (b) imagen SEM y (c) espectros de EDS.

La muestra sin tratar (P00) fue microanalizada químicamente y comparada en resultados con la muestra de AgNPs@polipropileno que demostró el máximo recubrimiento de partículas (P17). Mediante la técnica SEM (ver **Figura 35**) se comprobó visualmente la interacción entre las AgNPs y las fibras, sin embargo, la combinación de esta técnica con la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS, de sus siglas en inglés Energy Dispersion Spectroscopy) permite ofrecer información superficial detallada. El estudio SEM/EDS (**Figura 38**) reveló la presencia de un aditivo de CaCO_3 en las fibras de polipropileno sin tratar (P00), que refleja una presencia a semi-relieve en las fibras según los datos de pesos porcentual reportados. Para estudiar la posible interacción entre el aditivo y las AgNPs, se realizaron mediciones en secciones donde las fibras mostraron partículas monodispersas y en secciones donde se observaron aglomerados. En todas las mediciones se refleja la presencia del aditivo, sin embargo, en la medición sobre el aglomerado la detección de Ca se debilita considerablemente, por lo que se puede intuir que su presencia no determina la interacción entre las AgNPs en esta área. Paralelamente también se detecta Ca en secciones monodispersas de P17, donde los nichos de CaCO_3 que se observan en P00 no parecen determinar comportamientos atípicos de las AgNPs sobre las fibras, ya que esta se observa cubierta regularmente en toda su extensión.

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

5.1.2. Análisis Estructural e Interacción Interfacial en Compositos AgNPs@polipropileno

La descripción química superficial de los materiales de @polipropileno se realizó con apoyo de patrones de difracción de rayos X. Se evaluó una muestra textil cruda o muestra de partida (P00), y seis muestras recubiertas con AgNPs (P01, P02, P03, A16, P17 y P18), seleccionadas dentro de la configuración de parámetros por tener condiciones de síntesis opuestas (100°C vs 160°C).

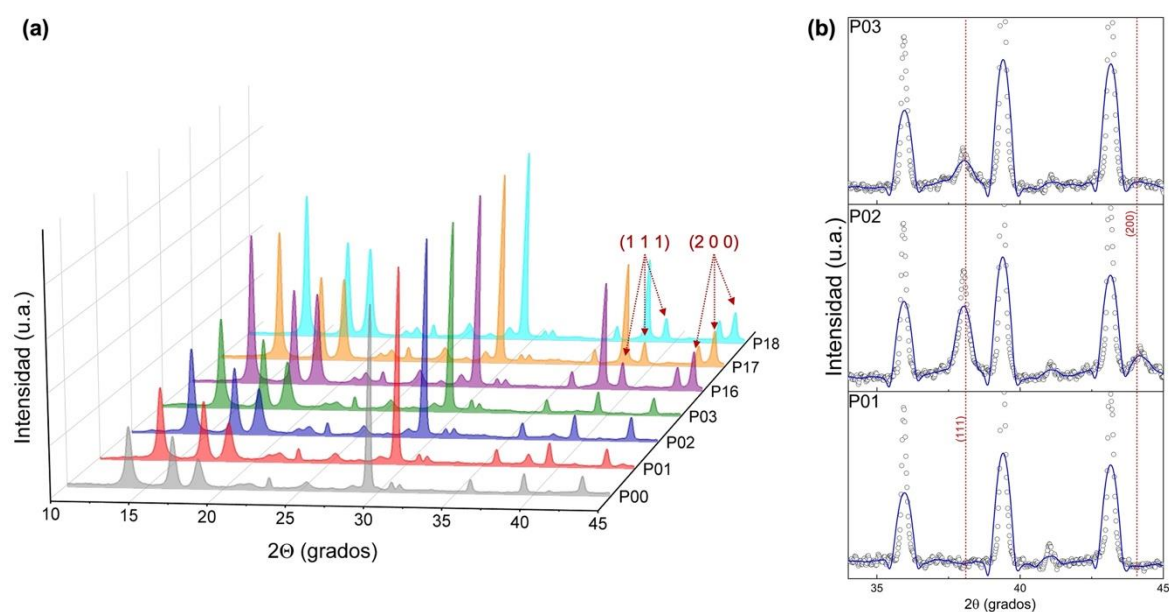


Figura 39. (a) Espectros de difracción de DRX para muestra de polipropileno crudo (P00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@polipropileno: P01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), P02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), P03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), P16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), P17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y P18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). (b) ampliación del rango angular donde se esperan reflejos de la plata metálica, para las muestras A01, A02 y A03.

Los patrones de difracción de rayos X en la **Figura 39** revelan los picos más fuertes esperados para la muestra de polipropileno crudo (P00). Al igual que lo sucedido en los resultados de la evaluación con el composito celulósico, el grupo de muestras sintetizadas a 160°C (P16, P17 y P18), presenta un patrón que coincide con P00 pero con dos picos adicionales definidos a 38,43° (Ag {111}) y 44,22° (Ag {200}), que corresponden a los principales picos de reflexión esperados para AgNPs de plata metálica, comportamiento similar al observado en

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

@celulosa. El rango ampliado del recuadro en la **Figura 39** revela los reflejos del plano (111) y (200) para las muestras obtenidas a 100°C. Esta amplificación permite confirmar que la baja intensidad observada parece estar relacionada principalmente con una baja concentración de plata y su cristalinidad, al igual que en las muestras A01/A02/A03. La inspección de los picos reportados en los espectros revela que las fibras de polipropileno sometidas al proceso de síntesis no han sufrido modificaciones químicas, y sobre las mismas se confirma la presencia de NPs de Ag⁰ metálica, con una detección más pronunciada en muestras obtenidas a 160°C.

Los espectros para fibras de @celulosa (ver **Figura 18**) y su comparación con los resultados para fibras de @polipropileno (**Figura 39**) permiten afirmar con certeza que la metodología de síntesis utilizada es sensible a fenómenos similares, pero con diferencias probablemente determinadas por la interfase química desigual entre ambos materiales.

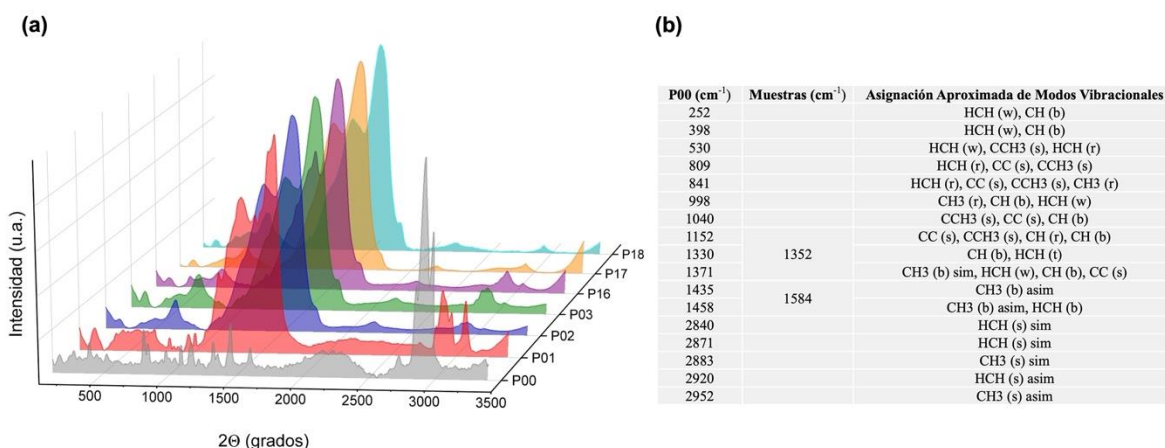


Figura 40. (a) Espectros de dispersión Raman para una muestra de polipropileno crudo (A00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@polipropileno: P01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), P02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), P03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), P16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), P17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y P18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). (b) Tabla resumen de los principales picos observados en la muestra @polipropileno (P00) y AgNPs@polipropileno (muestras) con su correspondiente asignación aproximada de los modos vibracionales¹⁹⁴. Los grupos funcionales denotan señales de flexión (b, del inglés bending), meneo (w, del inglés waging), estiramiento (s, del inglés stretching), balanceo (r, del inglés rocking) y torsión (t, del inglés twisting); en combinación con movimientos simétricos (sim) y asimétricos (asim).

La interpretación de los espectros Raman, analizados en la región de 50 cm⁻¹ a 3 500 cm⁻¹, muestran comportamientos diferentes entre la muestra sin tratar (P00) y las muestras recubiertas (**Figura 40**). El polipropileno crudo refleja un espectro típico de textiles de

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

polipropileno tipo iPP¹⁹⁴. En las muestras recubiertas, se observan señales Raman pronunciadas que se relacionan con los “puntos calientes” de donde interacciona el polímero y las AgNPs. Este fenómeno, explicado anteriormente en la sección de resultados de celulosa, se comprueba nuevamente por medio de este polímero sintético. Las diferencias químicas y estructurales de ambos materiales, @celulosa y @polipropileno, parecen encontrar un camino similar para la nucleación/acoplamiento *in situ* de las AgNPs. Los resultados en celulosa (ver **Figura 19**) tienen un comportamiento Raman similar a los resultados en polipropileno, con señales amplificadas en regiones del espectro entre aproximadamente 1 000 cm⁻¹ y 2 000 cm⁻¹. En el caso del polímero sintético, las señales amplificadas corresponden a las asignaciones de [CC, CCH3, CH, HCH, y CH3] respectivamente^{29,30}. Este resultado implica y comprueba la interacción local de AgNPs con grupos metilos para el caso del @polipropileno, y grupos hidroxilo para el caso de la @celulosa como previamente se demostró.

5.1.3. Análisis Colorimétrico de Compositos AgNP@polipropileno

La **Figura 41b** resume imágenes obtenidas a través de técnica digital, óptica y microscópica, de una muestra de polipropileno crudo (P00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@polipropileno. Los resultados digitales revelan de forma clara el cambio de coloración de blanco (P00) a tonos marrones, mostrando un aumento visible en la pigmentación del material a medida que variaban las condiciones de síntesis a mayores temperaturas, comportamiento similar observado en muestras de @celulosa. También se observa de forma evidente diferencias en los tonos de pigmentación entre las muestras sin presencia del agente estabilizante (PVPx0, tonos verdosos) y las muestras con este polímero presente (tonos rojizos). Esta diferencia puede explicarse con apoyo de los resultados de la **Figura 35**, donde la comparación visual de la evolución del proceso de recubrimiento permitió establecer que en la interfase del sustrato polipropileno, la cadena polimérica del PVP tiene un papel directriz en la formación de AgNPs homogéneas y estrechamente distribuidas. Esto se traduce en una respuesta óptica marcadamente diferente entre muestras con y sin PVP, fenómeno que no destaca en sustratos celulósicos (ver **Figura 20**).

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

En la **Figura 41b**, es posible observar a través del resultado óptico, que a 130°C y 160°C las fibras de polipropileno se presentan ligeramente oscurecidas en las muestras con PVP, respecto a su par con el polímero ausente. Este resultado puede ser indicativo de una mayor cobertura de AgNPs, lo cual también se evidenció través de la técnica de SEM (ver **Figura 35**) donde visualmente la cobertura del material aumentó en presencia del polímero. En iguales análisis con el material celulósico, a través de ambas técnicas se propusieron evidencias de diferentes grados de cobertura, que luego se comprobaron con apoyo de técnicas especializadas como TGA.

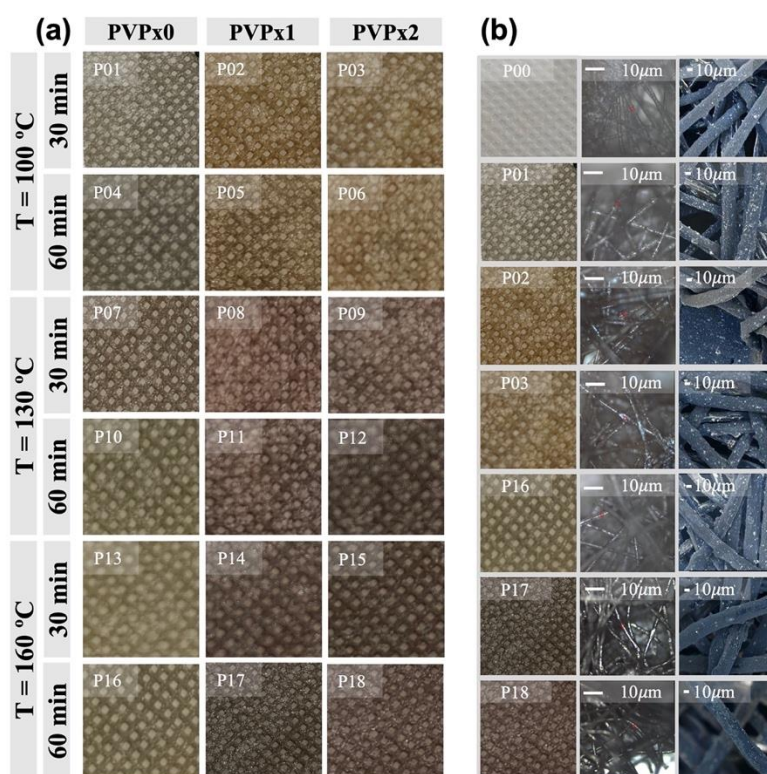


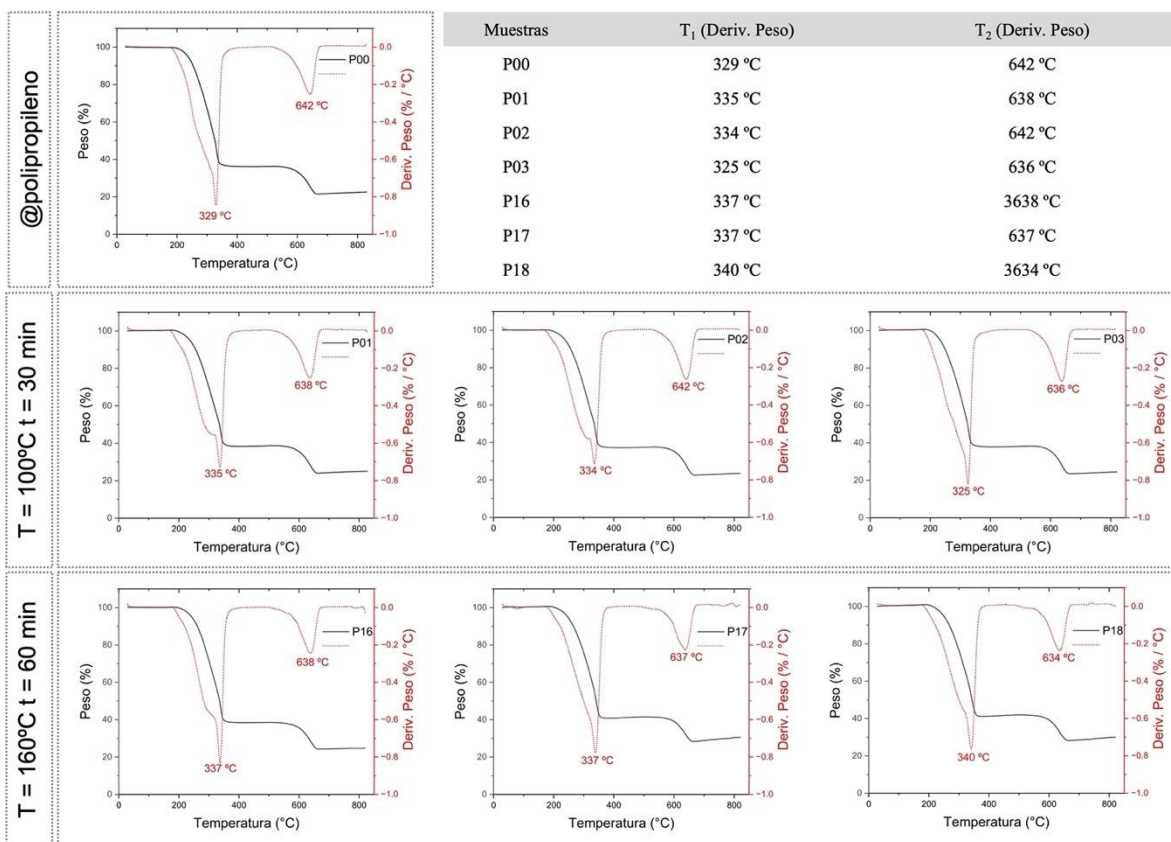
Figura 41. (a) Fotografía digital del aspecto real que reportan las dieciocho muestras textiles recubiertas con AgNPs (P01-P18). Las muestras se clasifican en la barra izquierda en tres parámetros de temperatura (100, 130 y 160°C) y dos parámetros de tiempo de reacción (30 y 60 min). En la barra superior se representan tres parámetros de concentración de PVP (x0 o ausente, x1 y x2). (b) Imágenes digitales, ópticas y microscópicas de una muestra de polipropileno crudo (P00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@polipropileno: P01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), P02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), P03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), P16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), P17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y P18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2).

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

5.1.4. Análisis Térmico de Compositos AgNPs@celulosa

Para monitorear la estabilidad térmica y la composición, se realizó un análisis termogravimétrico, utilizando la técnica TGA (**Figura 42**), de la muestra textil inicial (P00) y seis muestras seleccionadas recubiertas con AgNPs (P01, P02, P03, P16, P17 y P18). Las curvas derivadas de la pérdida de peso en función de la temperatura se investigaron en un rango entre 25°C y 850°C. Igualmente se reporta la derivada de la curva termogravimétrica para cada una de las muestras, en combinación con una tabla que resume las temperaturas sobre las cuales se manifiestan los dos eventos principales de pérdida de peso del ensayo.

Los resultados revelan dos únicos eventos de pérdida de peso en función de la temperatura para los materiales de @polipropileno. En los materiales de @celulosa sin embargo, se reporta una disminución gradual y leve de peso inicial que se atribuye a moléculas de agua retenidas en el material textil. La ausencia de este evento de evaporación confirma las propiedades hidrofóbicas características del material de @polipropileno.



CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

Figura 42. Curvas termogravimétricas y sus respectivas derivadas de pérdida de peso para una muestra de polipropileno crudo (P00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@polipropileno: P01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), P02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), P03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), P16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), P17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y P18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2). En la esquina superior se presenta una tabla que resume los valores de temperatura obtenidos del análisis de las curvas.

El primer y principal evento que se reporta en la **Figura 42** se observa una reducción de masa entre 200 - 350°C. Al aumentar la temperatura hasta los 600°C se produce otro proceso de descomposición polimérica que se mantiene hasta los 850°C del experimento. Ambos eventos se relacionan con la desintegración del material. La independencia del comportamiento de degradación respecto a la presencia de las AgNPs revela estabilidad del material, a diferencia de las fibras celulosa. En el material celulósico por otra parte se había observado procesos de descomposición más pronunciados que se relacionaron con la presencia y cantidad de las partículas o aglomerados metálicos sobre las fibras.

En la **Figura 43** se resumen comparativamente el comportamiento de pérdida de peso de las muestras sin y con recubrimiento. La **Figura 43b** por su parte sintetiza los valores porcentuales en peso de todas las muestras a 800°C. Los residuos del tejido de polipropileno (muestra P00) a 800°C son del 22.4 % en peso, este aporte se elimina en las muestras recubiertas de AgNPs y los valores mostrados representan el porcentaje promedio en peso exclusivo de las AgNPs. Las muestras sintetizadas a 100°C (P01, P02 y P03) y la muestra P16, presentan valores porcentuales en peso de AgNPs inferiores a las muestras P17 y P18. Este resultado concuerda con la información recolectada de SEM (**Figura 35**), donde se observa una amplia cobertura de las fibras en las muestras A17 y A18.

CAPÍTULO V RESULTADOS: POLIPROPILENO

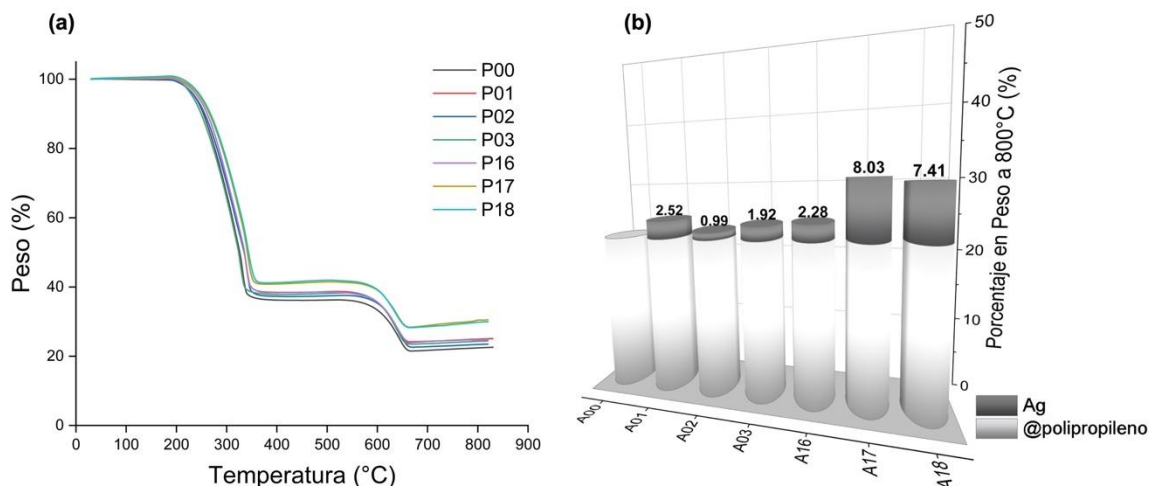


Figura 43. (a) Curvas termogravimétricas y (b) valores porcentuales máxicos a 800°C para una muestra de polipropileno crudo (P00) y seis muestras seleccionadas de AgNPs@polipropileno: P01 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx0), P02 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx1), P03 (T = 100 °C, t = 30 min, PVPx2), P16 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx0), P17 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx1) y P18 (T = 160 °C, t = 60 min, PVPx2).

La modulación de la nucleación y crecimiento de las AgNPs por mediación del PVP en las muestras A17 y A18, tuvo una repercusión relevante en la cantidad en masa que fue capaz de soportar las fibras. Los valores de 8.03% y 7.41% reflejan un recubrimiento colosal respecto a los resultados revelados en los materiales celulósicos que denota 4.91% como valor máximo. El @polipropileno a pesar de tener una densidad de fibras inferior a @celulosa y grupos funcionales metilos de menor reactividad, demuestra una mayor capacidad de soporte de AgNPs. Este resultado revela el excelente potencial de este material posibles aplicaciones termo-dirigidas.

El proceso de caracterización de AgNPs@polipropileno continuará, con altas expectativas de brindar resultados de impacto. Los resultados parciales mostrados permiten concluir que la metodología propuesta admite ser proyectada en diferentes tipos de sustratos con características fisicoquímicas interfaciales diferentes; al igual que en @celulosa y @polipropileno se puede modular con éxito el contenido de plata y dispersión a lo largo de fibras textiles.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Breve Descripción de las Principales Observaciones de la Modulación de la Respuesta Térmica y la Respuesta Bactericida en Materiales Textiles. Relación entre Objetivos Planteados y Resultados Alcanzados

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

6.1 CONCLUSIONES	124
6.2 PERSPECTIVAS	127
6.3 REFERENCIAS	128

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones

En los últimos dos siglos se han realizado intensas investigaciones para obtener nuevos tipos de materiales funcionales, los cuales se clasifican en varios grupos y familias: metales, cerámicas, polímeros, y recientemente también materiales avanzados⁴³. Entre ellos, los materiales avanzados se vuelven más atractivos porque tienen cada vez más aplicaciones tecnológicas⁴. El desarrollo de nuevos polímeros avanzados a través de plataformas textiles conocidas como la @celulosa y el @polipropileno se hace notar en la literatura científica, pero carecen de análisis exhaustivos de los procesos químicos y físicos de la interacción AgNPs@textil.

En el presente trabajo se caracterizaron sistemáticamente dieciocho muestras con dieciocho coordenadas de síntesis diferentes en tejidos de @celulosa y de @polipropileno, impregnados con AgNPs. Los resultados evidencian cómo los parámetros de síntesis influyen en la calidad del recubrimiento en términos de densidad de partículas y aglomeración, y su impacto en las propiedades fisicoquímicas. El aumento de la temperatura y el tiempo de reacción aumenta la cobertura de las NPs, favoreciendo también su aglomeración, mientras que una mayor concentración de PVP beneficia la dispersabilidad de las partículas, protegiéndolas de la autoagregación. La superficie química diferente del @polipropileno (grupos metilos disponibles para interacción) propicia eventos de nucleación y formación de AgNPs con un comportamiento distintivo respecto al establecido sobre las fibras de @celulosa con grupos hidroxilos reactivos. Las muestras obtenidas a 160°C en presencia de PVP (P17 y P18) revelaron fibras envueltas en una capa compacta y densa de AgNPs, por lo que se espera que estas muestras desvelen excelente capacidad de respuesta térmica y bactericida.

En el material @celulosa se pudo establecer una relación entre el aumento en la cobertura y agregación de NP, que a su vez conduce a un aumento en la absorbancia integral del compuesto, lo que le permite modular el color desde tonos amarillos claros hasta tonos marrones oscuros. La fuerza de la interacción entre las AgNPs y las fibras se probó en medio acuoso, lo que demuestra que la adherencia entre los iones Ag⁺ de la superficie y los grupos OH⁻, en ausencia de participación del polímero (PVP), es más fuerte y, por lo tanto, la liberación ocurre lentamente. hasta encontrar el equilibrio.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

El análisis comparativo de la conversión fototérmica y el comportamiento de disipación entre muestras se demostró en termogramas visuales y mediciones directas de las etapas de calentamiento y enfriamiento. La absorbancia diferencial de la muestra induce diferencias en la velocidad de conversión de la luz en calor con una correlación sinérgica entre el tamaño de las partículas, la concentración y el grado de aglomeración de las AgNPs a lo largo de las fibras, lo que afecta las propiedades ópticas intrínsecas del material. Por tanto, la contribución en la conversión de luz en calor derivada del fenómeno LSPR en el grupo de muestras de 160 °C muestra un comportamiento amplificado como consecuencia directa del acoplamiento de los campos dieléctricos de las NPs. Con el aumento de la cobertura de AgNPs y la ausencia de PVP, se observa una mayor disipación de calor, lo que confirma que cuando el polímero está presente, actúa como una barrera térmica, impidiendo el flujo de calor y ralentizando el enfriamiento de la muestra.

La capacidad antibacteriana se midió en dos escenarios de confrontación diferentes para cubrir un mayor espectro de respuesta. La evaluación cinética en medio acuoso se realizó con dos bacterias estandarizadas (*E. coli* y *S. aureus*), mientras que la técnica de difusión en agar se realizó con poblaciones bacterianas de tres depósitos naturales de agua (playa, cenote y ciénaga) de la Península de Yucatán. Como era de esperar, en este tipo de composite se consiguieron propiedades bactericidas excepcionales con un impacto de eliminación más significativo sobre las bacterias del grupo Gram-negativo.

Los datos cruciales obtenidos durante la caracterización de los materiales AgNPs@textil comprueban la correlación entre los parámetros de síntesis y los atributos térmicos y bactericidas. La metodología establecida en el presente trabajo logra con éxito recubrimientos con nano plata sobre sustratos textiles de base polimérica natural y sintética. Las propiedades fisicoquímicas de ambos modelos textiles, con interfases superficiales químicamente diferentes, logran ser moduladas mediante el control fino de parámetros, fundamentalmente a través de la temperatura y concentración de agente estabilizante.

Los resultados logran brindar las bases técnicas y científicas para abordar aplicaciones de la vida real. Desde el manejo de medios sépticos en ambientes peligrosos hasta ser un estabilizador de temperatura, estos materiales se pueden considerar como una parte funcional

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

de vendajes para heridas, recipientes para empaques de alimentos o telas antimicrobianas y sensibles a la temperatura. Además, la inmovilización de AgNPs puede teñir las fibras textiles mediante el efecto óptico explicado, evitando el uso de agentes tóxicos para fijar los tintes. Con impacto en los próximos años en las industrias médica, alimentaria y textil, este textil multifuncional puede ser parte de la solución a problemas como (i) el creciente número de cepas de bacterias multirresistentes, (ii) el aumento en la temperatura media del planeta sin depender de sistemas de refrigeración, y (iii) la búsqueda de materiales sostenibles para aumentar la vida útil y reducir el desperdicio de alimentos.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

6.2 Perspectivas

El presente trabajo comprende la importancia de crear nuevas herramientas nanotecnológicas para crear nuevos y avanzados materiales. Los resultados de caracterización y evaluación de la respuesta inteligente en los materiales AgNPs@celulosa permite proyectar excelentes resultados aplicativos de igual manera en el modelo AgNPs@polipropileno. Los resultados preliminares del proceso de caracterización de este material reconocen su posible potencial aplicativo, por lo que le presente trabajo se plantea como perspectivas:

- Finalizar el proceso de caracterización del material AgNPs@polipropileno
- Explorar la transferencia de luz a calor en materiales AgNPs@polipropileno mediante el estudio de transientes de excitación con cámara IR para su posterior proyección a aplicaciones termo-dirigidas
- Evaluar las propiedades bactericidas en materiales AgNPs@polipropileno para su posterior proyección hacia aplicaciones antimicrobianas, a partir de modelos bacterianos de referencia (*S. aureus* y *E. coli*), y de origen natural a partir de poblaciones bacterianas de tres recursos naturales de la Península de Yucatán
- Establecer una guía metodológica preliminar para la síntesis de AgNPs sobre fibras poliméricas con independencia del modelo textil de selección, usando como base la experiencia adquirida en el modelo @polipropileno y el modelo @celulosa.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

6.3 Referencias

1. Ratner, B. D. The Nature of Matter and Materials. in *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition* 6–9 (Elsevier Inc., 2013). doi:10.1016/B978-0-08-087780-8.00002-4.
2. Neuman, M. R. & Hollinger, J. O. *The BIOMEDICAL ENGINEERING Series AN INTRODUCTION TO BIOMATERIALS Second Edition*.
3. Yin, Y. & Rogers, J. A. Introduction: Smart Materials. *Chemical Reviews* vol. 122 4885–4886 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00074> (2022).
4. Kowalski, P. S., Bhattacharya, C., Afewerki, S. & Langer, R. Smart Biomaterials: Recent Advances and Future Directions. *ACS Biomater Sci Eng* **4**, 3809–3817 (2018).
5. *In Brief to The State of Food Security and Nutrition in the World 2022. In Brief to The State of Food Security and Nutrition in the World 2022* (FAO; IFAD; UNICEF; WFP; WHO; 2022). doi:10.4060/cc0640en.
6. Amini, E., Azadfallah, M., Layeghi, M. & Talaei-Hassanloui, R. Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper. *Cellulose* **23**, 557–570 (2016).
7. Halonen, N. *et al.* Bio-Based Smart Materials for Food Packaging and Sensors – A Review. *Front Mater* **7**, 82 (2020).
8. Intergovernmental Panel on Climate. Global Climate Change: Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/evidence/> (2022).
9. Madan, C. Fabric wearable allows for adaptive personal heat management. *MRS Bull* (2022) doi:10.1557/s43577-022-00294-6.
10. Xiuqiang, L. *et al.* Metalized polyamide heterostructure as a moisture-responsive actuator for multimodal adaptive personal heat management. *Sci Adv* **7**, eabj7906 (2022).
11. Dhivya, S., Padma, V. V. & Santhini, E. Wound dressings - A review. *BioMedicine (Netherlands)* vol. 5 24–28 Preprint at <https://doi.org/10.7603/s40681-015-0022-9> (2015).
12. Chen, Q., Li, S., Zhao, W. & Zhao, C. A rapid-triggered approach towards antibacterial hydrogel wound dressing with synergic photothermal and sterilization profiles. *Biomaterials Advances* **138**, 212873 (2022).
13. Andreu, V., Mendoza, G., Arruebo, M. & Irusta, S. Smart Dressings Based on Nanostructured Fibers Containing Natural Origin Antimicrobial, Anti-Inflammatory, and Regenerative Compounds. *Materials (Basel)* **8**, 5154–5193 (2015).
14. Wan, Y. *et al.* Scalable synthesis of robust and stretchable composite wound dressings by dispersing silver nanowires in continuous bacterial cellulose. *Compos B Eng* **199**, (2020).
15. Mohseni, M. *et al.* A comparative study of wound dressings loaded with silver sulfadiazine and silver nanoparticles: In vitro and in vivo evaluation. *Int J Pharm* **564**, 350–358 (2019).
16. Pal, S., Nisi, R., Stoppa, M. & Licciulli, A. Silver-Functionalized Bacterial Cellulose as Antibacterial Membrane for Wound-Healing Applications. *ACS Omega* **2**, 3632–3639 (2017).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

17. Chandika, P. *et al.* Enhanced wound-healing capability with inherent antimicrobial activities of usnic acid incorporated poly(ϵ -caprolactone)/decellularized extracellular matrix nanofibrous scaffold. *Biomaterials Advances* **140**, (2022).
18. Velnar, T., Bailey, T. & Smrkolj, V. *The Wound Healing Process: an Overview of the Cellular and Molecular Mechanisms. The Journal of International Medical Research* vol. 37 (2009).
19. Shateri-Khalilabad, M., Yazdanshenas, M. E. & Etemadifar, A. Fabricating multifunctional silver nanoparticles-coated cotton fabric. *Arabian Journal of Chemistry* **10**, S2355–S2362 (2017).
20. Lu, Y. *et al.* Multifunctional nanocomposite sensors for environmental monitoring. in *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications* 157–174 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-815067-2.00006-8.
21. Sharma, J. *et al.* Multifunctional nanofibers towards active biomedical therapeutics. *Polymers (Basel)* **7**, 186–219 (2015).
22. Wei, S. *et al.* Multifunctional composite core-shell nanoparticles. *Nanoscale* vol. 3 4474–4502 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c1nr11000d> (2011).
23. Huang, C., Cai, Y., Chen, X. & Ke, Y. Silver-based nanocomposite for fabricating high performance value-added cotton. *Cellulose* vol. 29 723–750 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04257-z> (2022).
24. Rojas Editor, O. J. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. (Springer International Publishing, 2016). doi:DOI 10.1007/978-3-319-26015-0.
25. Heinze, T. Cellulose: Structure and properties. *Advances in Polymer Science* **271**, 1–52 (2015).
26. The Business Research Company. Nanotechnology Clothing Global Market Report 2023 – By Type (Nanocoated Textiles, Nanoporous Textiles, Fabrics Consisting Of Nanofiber Webs, Composite Fibres Based On Nanostructures), By Application (Healthcare, Packaging, Sports And Leisure, Defense, Home And Household, Environmental Protection, Geotextiles, Other Applications), By EndUser Sex (Men, Women, Kids) – Market Size, Trends, And Global Forecast 2023-2032. <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/nanotechnology-clothing-global-market-report> (2023).
27. Scaffaro, R. & Botta, L. Nanofilled Thermoplastic-Thermoplastic Polymer Blends. in *Nanostructured Polymer Blends* 133–160 (Elsevier Inc., 2013). doi:10.1016/B978-1-4557-3159-6.00005-5.
28. Maddah, H. A. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science* **6**, 1–11 (2016).
29. Shubhra, Q. T. H., Alam, A. K. M. M. & Quaiyyum, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* vol. 26 362–391 Preprint at <https://doi.org/10.1177/0892705711428659> (2013).
30. Malkapuram, R., Kumar, V. & Singh Negi, Y. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **28**, 1169–1189 (2009).
31. Bafana, A. P. *et al.* Polypropylene nanocomposites reinforced with low weight percent graphene nanoplatelets. *Compos B Eng* **109**, 101–107 (2017).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

32. Sivaguru, P. & Bi, X. 1 Introduction to Silver Chemistry. in *Silver Catalysis in Organic Synthesis* 1–32 (wiley, 2018). doi:10.1002/9783527342822.ch1.
33. Mayy, M., Zhu, G., Mayy, E., Webb, A. & Noginov, M. A. Low temperature studies of surface plasmon polaritons in silver films. *J Appl Phys* **111**, (2012).
34. Yeshchenko, O. A. *et al.* Size and Temperature Effects on the Surface Plasmon Resonance in Silver Nanoparticles. *Plasmonics* **7**, 685–694 (2012).
35. Fiévet, F., Lagier, J. P. & Figlarz, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull* **14**, 29–34 (1989).
36. Ammar, S. & Fiévet, F. Polyol synthesis: A versatile wet-chemistry route for the design and production of functional inorganic nanoparticles. *Nanomaterials* vol. 10 1–8 Preprint at <https://doi.org/10.3390/nano10061217> (2020).
37. Borazan, I. *et al.* Effect of molar ratio of PVP/AgNO₃ and molecular weight of PVP on the synthesis of silver nanowires Effect of Molar Ratio of PVP/AgNO₃ and Molecular Weight of PVP on the Synthesis of Silver Nanowires. *Nonlinear Optics and Quantum Optics* vol. 48 <https://www.researchgate.net/publication/318686776> (207AD).
38. Wu, T. *et al.* Construction of silver-cotton carbon fiber sensing interface and study on the protective effect of antioxidants on hypoxia-induced cell damage. *Microchemical Journal* **159**, (2020).
39. Atta, A. M. & Abomelka, H. M. Multifunctional finishing of cotton fibers using silver nanoparticles via microwave-assisted reduction of silver alkylcarbamate. *Mater Chem Phys* **260**, (2021).
40. Nam, S. *et al.* Thermosensitive textiles made from silver nanoparticle-filled brown cotton fibers. *Nanoscale Adv* **4**, 3725–3736 (2022).
41. Sawhney, A. P. S. *et al.* Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. *Textile Research Journal* **78**, 731–739 (2008).
42. Patil, C. A. & Kale, S. A. *Smart Materials in Medical Applications. Nano Trends: A Journal of Nanotechnology and Its Applications* vol. 19 (2017).
43. Wieszczycka, K. *et al.* Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials. *Coordination Chemistry Reviews* vol. 436 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213846> (2021).
44. BOOK Biomaterials Science.
45. Coyle, S. *et al.* *Smart Nanotextiles: A Review of Materials and Applications. Integrated Biomaterials Science.*
46. *Integrated Biomaterials Science.*
47. Book Physical chemistry of surfaces.
48. Sawhney, A. P. S. *et al.* Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. *Textile Research Journal* **78**, 731–739 (2008).
49. Mahmud, R. & Nabi, F. Application of Nanotechnology in the field of Textile. **4**, PP.
50. Abbas, S., Amjad, R., Nehdi, M. L. & Ali, S. Material Characterization of Locally Available Textile Fabrics for Structural Applications. *Buildings* **12**, (2022).
51. Gu, H. *et al.* Introducing advanced composites and hybrid materials. *Adv Compos Hybrid Mater* **1**, 1–5 (2018).
52. The Business Research Company. Smart Textiles Global Market Report 2023 – By Type (Passive, Active, Ultra Smart), By Function (Energy Harvesting, Sensing, Thermoelectricity, Luminescent, Other Functions), By End User (Fashion And

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

- Entertainment, Sports And Fitness, Medical, Transportation, Protection And Military, Architecture, Other End Users) – Market Size, Trends, And Global Forecast 2023-2032 . <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/smart-textiles-global-market-report> (2023).
53. 5 LOOKING AHEAD.
 54. Villa, M. T., White, L. E., Alam, M., Yoo, S. S. & Walton, R. L. Barbed sutures: A review of the literature. *Plast Reconstr Surg* **121**, (2008).
 55. Radetić, M. Functionalization of textile materials with silver nanoparticles. *Journal of Materials Science* vol. 48 95–107 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6677-7> (2013).
 56. wound-infection-made-easy.
 57. *Antibiotic resistance threats in the United States, 2019*. <https://stacks.cdc.gov/view/cdc/82532> (2019) doi:10.15620/cdc:82532.
 58. Amukarimi, S., Ramakrishna, S. & Mozafari, M. Smart biomaterials—A proposed definition and overview of the field. *Curr Opin Biomed Eng* **19**, 100311 (2021).
 59. Scallan, E., Griffin, P. M., Angulo, F. J., Tauxe, R. v. & Hoekstra, R. M. Foodborne illness acquired in the United states-Unspecified agents. *Emerg Infect Dis* **17**, 16–22 (2011).
 60. Scallan, E. *et al.* Foodborne illness acquired in the United States-Major pathogens. *Emerg Infect Dis* **17**, 7–15 (2011).
 61. Esteban, P. *et al.* *Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review*. (2018).
 62. Pan, H. *et al.* Biodegradable cotton fiber-based piezoresistive textiles for wearable biomonitoring. *Biosens Bioelectron* **222**, (2023).
 63. Mahmud, S., Pervez, N., Taher, M. A., Mohiuddin, K. & Liu, H.-H. Multifunctional organic cotton fabric based on silver nanoparticles green synthesized from sodium alginate. *Textile Research Journal* **90**, 1224–1236 (2019).
 64. Wiley, B., Sun, Y., Mayers, B. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver. *Chemistry - A European Journal* vol. 11 454–463 Preprint at <https://doi.org/10.1002/chem.200400927> (2005).
 65. Material Properties. Silver – Strength – Hardness – Elasticity – Crystal Structure. <https://material-properties.org/silver-mechanical-properties-strength-hardness-crystal-structure/> (2023).
 66. Kaabipour, S. & Hemmati, S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **12**, 102–136 (2021).
 67. Yugang, S. & Younan, X. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science (1979)* **298**, 2176–2179 (2002).
 68. Beyene, H. D., Werkneh, A. A., Bezabh, H. K. & Ambaye, T. G. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials and Technologies* vol. 13 18–23 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.08.001> (2017).
 69. Beyene, H. D., Werkneh, A. A., Bezabh, H. K. & Ambaye, T. G. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable Materials*

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

- and Technologies* vol. 13 18–23 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.08.001> (2017).
70. Ducamp-Sanguesa, C., Herrera-Urbina, R. & Figlarz, M. Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape. *J Solid State Chem* **100**, 272–280 (1992).
 71. Luo, W., Hu, W. & Xiao, S. Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 2359–2369 (2008).
 72. Coronado, E. A., Encina, E. R. & Stefani, F. D. Optical properties of metallic nanoparticles: Manipulating light, heat and forces at the nanoscale. *Nanoscale* **3**, 4042–4059 (2011).
 73. Rycenga, M. *et al.* Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews* vol. 111 3669–3712 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cr100275d> (2011).
 74. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS Bull* **30**, 338–343 (2005).
 75. Wu, C., Zhou, X. & Wei, J. Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanotriangles Synthesized by a Versatile Solution Reaction. *Nanoscale Res Lett* **10**, (2015).
 76. Lu, X., Rycenga, M., Skrabalak, S. E., Wiley, B. & Xia, Y. Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry* vol. 60 167–192 Preprint at <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.040808.090434> (2009).
 77. Sönnichsen, C., Reinhard, B. M., Liphardt, J. & Alivisatos, A. P. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nat Biotechnol* **23**, 741–745 (2005).
 78. Cha, H., Lee, D., Yoon, J. H. & Yoon, S. Plasmon coupling between silver nanoparticles: Transition from the classical to the quantum regime. *J Colloid Interface Sci* **464**, 18–24 (2016).
 79. Rycenga, M. *et al.* Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews* vol. 111 3669–3712 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cr100275d> (2011).
 80. Herminghaus, S. & Leiderer, P. *Applied, o Physics A Surfaces Surface Plasmon Enhanced Transient Thermoreflectance. Appl. Phys. A* vol. 51 (1990).
 81. Yoon, J. W., Koh, G. M., Song, S. H. & Magnusson, R. Measurement and modeling of a complete optical absorption and scattering by coherent surface plasmon-polariton excitation using a silver thin-film grating. *Phys Rev Lett* **109**, (2012).
 82. Xia, Y. & Halas, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull* **30**, 338–348 (2005).
 83. Philip, A. & Kumar, A. R. The performance enhancement of surface plasmon resonance optical sensors using nanomaterials: A review. *Coord Chem Rev* **458**, 214424 (2022).
 84. Encina, E. R. & Coronado, E. A. Plasmon coupling in silver nanosphere pairs. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 3918–3923 (2010).
 85. Su, K. H. *et al.* Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles. *Nano Lett* **3**, 1087–1090 (2003).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

86. Brockman, J. M., Nelson, B. P. & Corn, R. M. *SURFACE PLASMON RESONANCE IMAGING MEASUREMENTS OF ULTRATHIN ORGANIC FILMS*. *Annu. Rev. Phys. Chem* vol. 51 <http://www.biacore.com/scientific/> (2000).
87. Sönnichsen, C., Reinhard, B. M., Liphardt, J. & Alivisatos, A. P. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles. *Nat Biotechnol* **23**, 741–745 (2005).
88. Park, J.-H., Cho, Y.-W. & Kim, T.-H. Recent Advances in Surface Plasmon Resonance Sensors for Sensitive Optical Detection of Pathogens. *Biosensors (Basel)* **12**, 180 (2022).
89. Wu, C., Zhou, X. & Wei, J. Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanotriangles Synthesized by a Versatile Solution Reaction. *Nanoscale Res Lett* **10**, (2015).
90. Lee, S. W. *et al.* Effect of temperature on the growth of silver nanoparticles using plasmon-mediated method under the irradiation of green LEDs. *Materials* **7**, 7781–7798 (2014).
91. Philip, A. & Kumar, A. R. The performance enhancement of surface plasmon resonance optical sensors using nanomaterials: A review. *Coord Chem Rev* **458**, 214424 (2022).
92. Ko, H., Singamaneni, S. & Tsukruk, V. v. Nanostructured surfaces and assemblies as SERS media. *Small* vol. 4 1576–1599 Preprint at <https://doi.org/10.1002/sml.200800337> (2008).
93. Aravind, P. K., Nitzan, A. & Metiu, H. *THE INTERACTION BETWEEN ELECTROMAGNETIC RESONANCES AND ITS ROLE IN SPECTROSCOPIC STUDIES OF MOLECULES ADSORBED ON COLLOIDAL PARTICLES OR METAL SPHERES*. *Surface Science* vol. 110 (1981).
94. Umar, A., Gattorno, G. R. & Oskam, G. *A M E R I C A N S C I E N T I F I C P U B L I S H E R S Edited by SEMICONDUCTOR NANOTECHNOLOGY Encyclopedia of SEMICONDUCTOR NANOTECHNOLOGY Volume 3 SEMICONDUCTOR NANOTECHNOLOGY Essential Processes in the Solution-Phase Synthesis of Semiconductor Nanoparticles*. (2012).
95. Fievet, F., Lagier, J. P., Blin, B., Beaudoin, B. & Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ion* **32–33**, 198–205 (1989).
96. Fievet, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem Soc Rev* **47**, 5187–5233 (2018).
97. Fiévet, F., Lagier, J. P. & Figlarz, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull* **14**, 29–34 (1989).
98. Skrabalak, S. E., Wiley, B. J., Kim, M., Formo, E. v. & Xia, Y. On the polyol synthesis of silver nanostructures: Glycolaldehyde as a reducing agent. *Nano Lett* **8**, 2077–2081 (2008).
99. Chen, Z., Balankura, T., Fichthorn, K. A. & Rioux, R. M. Revisiting the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Role of Chloride in Nanocube Formation. *ACS Nano* **13**, 1849–1860 (2019).
100. sengwa2003.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

101. Ammar, S. & Fiévet, F. Polyol synthesis: A versatile wet-chemistry route for the design and production of functional inorganic nanoparticles. *Nanomaterials* vol. 10 1–8 Preprint at <https://doi.org/10.3390/nano10061217> (2020).
102. Jiang, X. C., Chen, W. M., Chen, C. Y., Xiong, S. X. & Yu, A. B. Role of Temperature in the Growth of Silver Nanoparticles Through a Synergetic Reduction Approach. *Nanoscale Res Lett* **6**, 1–9 (2011).
103. Malina, D., Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z. & Kowalski, Z. *SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIS WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF POLYVINYLPIRROLIDONE*. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* vol. 7.
104. Borazan, I. *et al.* Effect of molar ratio of PVP/AgNO₃ and molecular weight of PVP on the synthesis of silver nanowires Effect of Molar Ratio of PVP/AgNO₃ and Molecular Weight of PVP on the Synthesis of Silver Nanowires. *Nonlinear Optics and Quantum Optics* vol. 48 <https://www.researchgate.net/publication/318686776> (207AD).
105. Mirzaei, A. *et al.* Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles. *J Nanostructure Chem* **7**, 37–46 (2017).
106. Sağlam, G., Borazan, I., Hoşgün, H. L., Demir, A. & Çelik Bedeloğlu, A. Effect of molar ratio of PVP/AgNO₃ and molecular weight of PVP on the synthesis of silver nanowires. *Nonlinear Optics Quantum Optics* **48**, 123–132 (2017).
107. Zeng, X. *et al.* Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length. *Nanotechnology* **25**, (2014).
108. Koczkur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. & Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions* **44**, 17883–17905 (2015).
109. Al-Saidi, W. A., Feng, H. & Fichthorn, K. A. Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surfaces: Insight into a structure-directing agent. *Nano Lett* **12**, 997–1001 (2012).
110. Fiévet, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 5187–5233 (2018).
111. Kyrychenko, A., Korsun, O. M., Gubin, I. I., Kovalenko, S. M. & Kalugin, O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinylpyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 7888–7899 (2015).
112. Xia, X., Zeng, J., Oetjen, L. K., Li, Q. & Xia, Y. Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals. *J Am Chem Soc* **134**, 1793–1801 (2012).
113. Safo, I. A., Werheid, M., Dosche, C. & Oezaslan, M. The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes. *Nanoscale Adv* **1**, 3095–3106 (2019).
114. Sağlam, G., Borazan, I., Hoşgün, H. L., Demir, A. & Çelik Bedeloğlu, A. Effect of molar ratio of PVP/AgNO₃ and molecular weight of PVP on the synthesis of silver nanowires. *Nonlinear Optics Quantum Optics* **48**, 123–132 (2017).
115. Kyrychenko, A., Korsun, O. M., Gubin, I. I., Kovalenko, S. M. & Kalugin, O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinylpyrrolidone)

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

- oligomers: Effect of oligomer chain length. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 7888–7899 (2015).
116. Centers for Disease Control and Prevention. Strategies for Optimizing the Supply of Facemasks. <https://www.cdc.gov/coronavirus/2019-ncov/hcp/ppe-strategy/face-masks.html> (2020).
 117. Rojas Editor, O. J. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. <http://www.springer.com/series/12>.
 118. Liao, C., Li, Y. & Tjong, S. C. Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* vol. 20 Preprint at <https://doi.org/10.3390/ijms20020449> (2019).
 119. AshaRani, P. v., Hande, M. P. & Valiyaveetil, S. Anti-proliferative activity of silver nanoparticles. *BMC Cell Biol* **10**, 65 (2009).
 120. Smiechowicz, E., Kulpinski, P., Niekraszewicz, B. & Bacciarelli, A. Cellulose fibers modified with silver nanoparticles. *Cellulose* **18**, 975–985 (2011).
 121. Natta, G. *Polym&res isotactiques*.
 122. Lucía Fernández. Global production of the chemical fiber industry. <https://www.statista.com/statistics/271651/global-production-of-the-chemical-fiber-industry/> (2021).
 123. *Plastics Design Library*. (1998).
 124. Oliani, W. L. *et al*. NANOCOMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE WITH NANOSILVER PARTICLES AND ANTIBACTERIAL BEHAVIOR-A REVIEW.
 125. Anees Ahmad, S. *et al*. Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review. *Materials Science for Energy Technologies* vol. 3 756–769 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.002> (2020).
 126. Oh, J. K. *et al*. The influence of surface chemistry on the kinetics and thermodynamics of bacterial adhesion. *Sci Rep* **8**, (2018).
 127. Auffan, M. *et al*. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology* vol. 4 634–641 Preprint at <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242> (2009).
 128. Yakabe Yoshikuni, Sano Takayuki, Ushio Hidetoshi & Yasunaga Tatsuya. Kinetic Studies of the Interaction Between Silver Ion and Deoxyribonucleic Acid. *Chem Lett* **9**, 373–376 (1980).
 129. Bapat, R. A. *et al*. An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry. *Materials Science and Engineering C* vol. 91 881–898 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.069> (2018).
 130. Kaur, M. & Singh, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering C* vol. 102 844–862 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064> (2019).
 131. Grove, P. *Cell and Molecular Biology of*. vol. 1 (Lea & Febiger, 2014).
 132. Coico, R. Gram staining. *Curr Protoc Microbiol* **Appendix 3**, Appendix 3C (2005).
 133. Gartner, T. E. & Jayaraman, A. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap. *Macromolecules* **52**, 755–786 (2019).
 134. Guo, Y., Ruan, K., Shi, X., Yang, X. & Gu, J. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. *Composites Science and Technology* vol. 193 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108134> (2020).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

135. Yang, X. *et al.* A review on thermally conductive polymeric composites: classification, measurement, model and equations, mechanism and fabrication methods. *Advanced Composites and Hybrid Materials* vol. 1 207–230 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0031-8> (2018).
136. Zhan, C. *et al.* Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *Journal of Materials Chemistry C* vol. 5 1569–1585 Preprint at <https://doi.org/10.1039/c6tc04269d> (2017).
137. Mehra, N. *et al.* Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. *Applied Materials Today* vol. 12 92–130 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.04.004> (2018).
138. Lin, Y., Jia, Y., Alva, G. & Fang, G. Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 82 2730–2742 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.002> (2018).
139. Salazar, A. On thermal diffusivity. *Eur J Phys* **24**, 351–358 (2003).
140. Guo, Y., Ruan, K., Shi, X., Yang, X. & Gu, J. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. *Composites Science and Technology* vol. 193 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108134> (2020).
141. van de Groep, J., Sheldon, M. T., Atwater, H. A. & Polman, A. Thermodynamic theory of the plasmoelectric effect. *Sci Rep* **6**, (2016).
142. Lin, Y., Jia, Y., Alva, G. & Fang, G. Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 82 2730–2742 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.002> (2018).
143. Yu, K., Hodges, C., Biggs, S., Cayre, O. J. & Harbottle, D. Polymer Molecular Weight Dependence on Lubricating Particle–Particle Interactions. *Ind Eng Chem Res* **57**, 2131–2138 (2018).
144. Skrabalak, S. E., Au, L., Li, X. & Xia, Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. *Nat Protoc* **2**, 2182–2190 (2007).
145. Fievet, F., Lagier, J. P., Blin, B., Beaudoin, B. & Figlarz, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State Ion* **32–33**, 198–205 (1989).
146. Ammar, S. & Fiévet, F. Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles. *Nanomaterials* **10**, (2020).
147. Bonet, F., Tekaiia-elhsissen, K. & Vijaya Sarathy, K. *Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process.* *Bull. Mater. Sci* vol. 23 (2000).
148. Koohpeima, F., Mokhtari, M. J. & Khalafi, S. The effect of silver nanoparticles on composite shear bond strength to dentin with different adhesion protocols. *Journal of Applied Oral Science* **25**, 367–373 (2017).
149. Kim, D., Jeong, S. & Moon, J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. *Nanotechnology* **17**, 4019–4024 (2006).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

150. Shameli, K. *et al.* Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Curcuma longa* tuber powder. *Int J Nanomedicine* **7**, 5603–5610 (2012).
151. Wiley, J. H. & Atalla, R. H. Band assignments in the raman spectra of celluloses. *Carbohydr Res* **160**, 113–129 (1987).
152. Musino, D. *et al.* Hydroxyl groups on cellulose nanocrystal surfaces form nucleation points for silver nanoparticles of varying shapes and sizes. *J Colloid Interface Sci* **584**, 360–371 (2021).
153. Kelly, F. M. & Johnston, J. H. Colored and functional silver nanoparticle-wool fiber composites. *ACS Appl Mater Interfaces* **3**, 1083–1092 (2011).
154. Božič, M. & Kokol, V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments* vol. 76 299–309 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.041> (2008).
155. Montazer, M. & Komeily Nia, Z. Conductive nylon fabric through in situ synthesis of nano-silver: Preparation and characterization. *Materials Science and Engineering C* **56**, 341–347 (2015).
156. Dahiya, J. B. & Rana, S. Thermal degradation and morphological studies on cotton cellulose modified with various arylphosphorodichloridites. *Polym Int* **53**, 995–1002 (2004).
157. Ma, R. *et al.* Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles. *Environ Sci Technol* **46**, 752–759 (2012).
158. Liu, J., Gao, Y., Cao, D., Zhang, L. & Guo, Z. Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: Insights from molecular dynamics simulation. *Langmuir* **27**, 7926–7933 (2011).
159. Wuhrmann, K. & Zobrist, F. Untersuchungen über die bakterizide Wirkung von Silber in Wasser. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie* **20**, 218 (1958).
160. Joyce-Wöhrmann, R. M., Hentschel, T. & Münstedt, H. Thermoplastic Silver-Filled Polyurethanes for Antimicrobial Catheters. *Adv Eng Mater* **2**, 380–386 (2000).
161. Fernández, A., Soriano, E., Hernández-Muñoz, P. & Gavara, R. Migration of antimicrobial silver from composites of polylactide with silver zeolites. *J Food Sci* **75**, (2010).
162. Ma, Z. *et al.* *A P P L I E D S C I E N C E S A N D E N G I N E E R I N G* *Bioinspired tough gel sheath for robust and versatile surface functionalization. Sci Adv* vol. 7 (2021).
163. Padmaa Paarakh, M., Ani Jose, P., Setty, C. M. & Christopher, G. V. P. *RELEASE KINETICS-CONCEPTS AND APPLICATIONS. 12| International Journal of Pharmacy Research & Technology* |.
164. Jutakradsada, P. *et al.* Controllability, antiproliferative activity, Ag⁺ release, and flow behavior of silver nanoparticles deposited onto cellulose nanocrystals. *Int J Biol Macromol* **225**, 899–910 (2023).
165. Korsmeyer, R. W., Gury, R., Doelker, E., Buri, P. & Peppas, N. A. *Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. international Journal of Pharmaceutics* vol. 15 (1983).
166. Mitchell, M. J. *et al.* Engineering precision nanoparticles for drug delivery. *Nature Reviews Drug Discovery* vol. 20 101–124 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41573-020-0090-8> (2021).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

167. López-Heras, M., Theodorou, I. G., Leo, B. F., Ryan, M. P. & Porter, A. E. Towards understanding the antibacterial activity of Ag nanoparticles: Electron microscopy in the analysis of the materials-biology interface in the lung. *Environ Sci Nano* **2**, 312–326 (2015).
168. Gutiérrez-Juárez, G., Acosta-Avalos, D., Medina, R., Vargas-Luna, M. & Alvarado-Gil, J. J. Metrological aspects of thermal relaxation technique by radiation loss for volumetric heat capacity measurements. in *European Physical Journal: Special Topics* vol. 153 171–173 (2008).
169. Pech-May, N. W., Cifuentes, Á., Mendioroz, A., Oleaga, A. & Salazar, A. Simultaneous measurement of thermal diffusivity and effusivity of solids using the flash technique in the front-face configuration. *Meas Sci Technol* **26**, (2015).
170. Darryl Almond & Pravin Patel. *Photothermal Science and Techniques*. (Chapman & Hall, 1996).
171. J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. (WILEY, 2004).
172. Mayerhöfer, T. G., Pipa, A. v. & Popp, J. Beer's Law-Why Integrated Absorbance Depends Linearly on Concentration. *ChemPhysChem* **20**, 2748–2753 (2019).
173. Schnepf, O. Theory for the infrared absorption intensities of the lattice vibrations of molecular solids. *J Chem Phys* **46**, 3983–3990 (1967).
174. Hussein, E. A., Zagho, M. M., Nasrallah, G. K. & Elzatahry, A. A. Recent advances in functional nanostructures as cancer photothermal therapy. *International Journal of Nanomedicine* vol. 13 2897–2906 Preprint at <https://doi.org/10.2147/IJN.S161031> (2018).
175. Das, S. S. *et al.* Molecular insights and novel approaches for targeting tumor metastasis. *International Journal of Pharmaceutics* vol. 585 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119556> (2020).
176. 2003 A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures.
177. Salazar, A. On thermal diffusivity. *Eur J Phys* **24**, 351–358 (2003).
178. Escobedo-Hinojosa, W. & Pardo-López, L. Analysis of bacterial metagenomes from the Southwestern Gulf of Mexico for pathogens detection. *Pathog Dis* **75**, (2017).
179. Huang, L. *et al.* Campylobacterota dominate the microbial communities in a tropical karst subterranean estuary, with implications for cycling and export of nitrogen to coastal waters. *Environ Microbiol* **23**, 6749–6763 (2021).
180. Smart, P. L. *et al.* Cave development on the caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Quintana Roo, Mexico. *Special Paper of the Geological Society of America* **404**, 105–128 (2006).
181. Islebe, G. A., Calmé, S., León-Cortés, J. L. & Schmook, B. *Biodiversity and Conservation of the Yucatán Peninsula*.
182. Bauer-Gottwein, P. *et al.* Review: The Yucatán Peninsula karst aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal* vol. 19 507–524 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0699-5> (2011).
183. González-Herrera, R., Sánchez-y-Pinto, I. & Gamboa-Vargas, J. Groundwater-flow modeling in the Yucatan karstic aquifer, Mexico. *Hydrogeol J* **10**, 539–552 (2002).
184. -Herrera, R. *et al.* *Microbial diversity, metagenomics and the Yucatán aquifer Diversidad microbiana, metagenómica y el acuífero de Yucatán. FYTON ISSN* vol. 0031 (2011).

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

185. Shchekin, A. K. & Rusanov, A. I. Generalization of the Gibbs-Kelvin-Köhler and Ostwald-Freundlich equations for a liquid film on a soluble nanoparticle. *Journal of Chemical Physics* **129**, (2008).
186. Kim, J., Kwon, S. & Ostler, E. Antimicrobial effect of silver-impregnated cellulose: Potential for antimicrobial therapy. *J Biol Eng* **3**, (2009).
187. Shanmuganathan, R. *et al.* An enhancement of antimicrobial efficacy of biogenic and ceftriaxone-conjugated silver nanoparticles: green approach. *Environmental Science and Pollution Research* **25**, 10362–10370 (2018).
188. J. B. Wright, K. Lam, D. Hansen & R. E. Burrell. Efficacy of topical silver against fungal burn wound pathogens. *A J Infect Control* . **27**, 344–350 (1999).
189. Atiyeh, B. S., Costagliola, M., Hayek, S. N. & Dibo, S. A. Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature. *Burns* vol. 33 139–148 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.burns.2006.06.010> (2007).
190. Khorrami, S., Zarrabi, A., Khaleghi, M., Danaei, M. & Mozafari, M. R. Selective cytotoxicity of green synthesized silver nanoparticles against the MCF-7 tumor cell line and their enhanced antioxidant and antimicrobial properties. *Int J Nanomedicine* **13**, 8013–8024 (2018).
191. Ratte, H. T. *Annual Review BIOACCUMULATION AND TOXICITY OF SILVER COMPOUNDS: A REVIEW*. *Environmental Toxicology and Chemistry* vol. 18 (1999).
192. Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. v. & Brown, G. E. Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity. *Environmental Science and Technology* vol. 46 6900–6914 Preprint at <https://doi.org/10.1021/es2037405> (2012).
193. Anees Ahmad, S. *et al.* Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review. *Materials Science for Energy Technologies* vol. 3 756–769 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.002> (2020).
194. Andreassen, E. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene. in 320–328 (1999). doi:10.1007/978-94-011-4421-6_46.