

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Master de Ciencia y Tecnología de Materiales

**VIDRIOS FUNCIONALIZADOS CON
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS U OXÍDICAS
MEDIANTE SEPIOLITAS DOPADAS**

cinn

Centro de Investigación en
Nanomateriales y Nanotecnología

Autor: Luis Antón Veiras

Tutor: Inés Fernández Pariente

Fecha de presentación: 21/07/2014

AGRADECIMIENTOS

Quería agradecer especialmente al CINN (Centro de Investigación de Nanomateriales y Nanotecnología) la oportunidad de realizar este trabajo en sus instalaciones y con su compañía. Con una especial mención a Lucio, que me acogió bajo su ala desde el primer día y nunca tuvo problema en ayudarme con mis dudas prácticas. A Belén, la cual ha sido la principal artífice de que este trabajo haya llegado a buen puerto y a José Luis, sin el cual, probablemente la parte de magnetismo no sería ni una sombra de lo que es. A todos ellos muchas gracias y gracias por enseñarme tanto en el poco tiempo que hemos estado juntos.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	5
-------------------	---

ÍNDICE DE TABLAS	7
------------------	---

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1.NANOPARTÍCULAS	9
1.2.SEPIOLITAS	12
1.3.VIDRIOS	14
1.4.OBJETIVOS	16

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1.MATERIALES	18
2.1.1. SEPIOLITAS FUNCIONALIZADAS	18
2.1.2. VIDRIOS	18
2.2.PROCEDIMIENTO SEGUIDO PARA LA INCORPORACION DE LAS NANOPARTÍCULAS AL VIDRIO	19
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	21
2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	21
2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	23
2.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	25
2.3.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA: MAGNETOMETRÍA DE GRADIENTE ALTERNO	27
2.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD BIOCIDA	28

CAPÍTULO 3. RESULTADOS.

3.1.VIDRIOS CON NANOPARTICULAS	32
3.1.1. VIDRIOS CON NANOPARTICULAS AG	32
3.1.2. VIDRIOS CON NANOPARTICULAS CU	35
3.1.3. VIDRIOS CON NANOPARTICULAS ZN	38
3.1.4. VIDRIOS CON NANOPARTICULAS Fe_3O_4	40
3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD BIOCIDA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS	45

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.

4.1.CONCLUSIONES _____ 47

BIBLIOGRAFIA _____ 49

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1. Estructura de una sepiolita</u>	13
<u>Figura 2. TG y ATD de los vidrios G1 y G3</u>	19
<u>Figura 3. Puntos fijos de viscosidad del vidrio sodocálcico G1</u>	20
<u>Figura 4. Puntos fijos de viscosidad del vidrio sodocálcico G3</u>	20
<u>Figura 5. Interacción de los rayos X con los átomos</u>	22
<u>Figura 6. Esquema de la geometría Bragg-Brentano en un difractómetro de polvo</u>	23
<u>Figura 7. Señales generadas al interaccionar un haz de electrones con un material</u>	24
<u>Figura 8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión</u>	26
<u>Figura 9. Esquema del AGM</u>	27
<u>Figura 10. Recuento de microorganismos viables tras diluciones seriadas</u>	29
<u>Figura 11. Fotografías de las pastillas del vidrio G1 tras el tratamiento térmico a 750°C</u>	31
<u>Figura 12. Fotografías de las pastillas del vidrio G3 tras el tratamiento térmico a 750°C</u>	31
<u>Figura 13. Micrografías SEM de la pastilla del vidrio G3-Ag con un contenido en metal teórico del 5 %</u>	32
<u>Figura 14. Difractogramas de los vidrios G1 con nanopartículas de plata</u>	33
<u>Figura 15. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G1 con nanopartículas de plata (5%): a) sinterizado a 700°C, b) sinterizado a 750°C</u>	33
<u>Figura 16. Difractogramas de los vidrios G3 con nanopartículas de plata</u>	34
<u>Figura 17. Micrografía electrónica de transmisión (TEM) del vidrio G3 con nanopartículas de plata</u>	35
<u>Figura 18. Difractogramas de los vidrios G1 con nanopartículas de cobre</u>	35
<u>Figura 19. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G1 con nanopartículas de cobre (5%): a) sinterizado a 700°C, b) sinterizado a 750°C</u>	36
<u>Figura 20. Difractogramas de los vidrios G3 con nanopartículas de cobre</u>	37
<u>Figura 21. Micrografía electrónica de transmisión (TEM) del vidrio G3 con nanopartículas de cobre</u>	37
<u>Figura 22. Difractogramas de los vidrios G1 con nanopartículas de zinc</u>	38
<u>Figura 23. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G1 con nanopartículas de zinc (5%): a) sinterizado a 700°C, b) sinterizado a 750°C</u>	38
<u>Figura 24. Difractogramas de los vidrios G3 con nanopartículas de zinc</u>	39
<u>Figura 25. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G3 con nanopartículas de zinc</u>	39
<u>Figura 26. Difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G1 tratado térmicamente a 700°C y a los composites con 2 y 5% de Fe</u>	40
<u>Figura 27. Imagen de TEM mostrando las nanopartículas de Fe₃O₄ (a) y patrón de difracción (b)</u>	41
<u>Figura 28. Difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G1 tratado térmicamente a 750°C y a los composites con 2 y 5% de Fe</u>	41
<u>Figura 29. Imagen de TEM mostrando las nanopartículas de Fe (a) y patrón de difracción (b)</u>	42

<u>Figura 30.</u> <i>Difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G3 tratado térmicamente a 750°C y a los composites con 2 y 5% de Fe</i>	43
<u>Figura 31.</u> <i>Imagen de TEM mostrando la cristalinidad de la matriz (a) y las nanopartículas de Fe (b)</i>	43
<u>Figura 32.</u> <i>Ciclos de histéresis correspondientes a los composites con vidrio G1 (a) y G3 (b) y 5% de Fe</i>	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Características de las sepiolitas</i>	13
Tabla 2. <i>Propiedades y función estructural de algunos óxidos</i>	15
Tabla 3. <i>Análisis químico de los vidrios</i>	18

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. NANOPARTÍCULAS.

Las nanopartículas tienen propiedades físicas que dependen de su forma, de su tamaño, de las características de la superficie (como el porcentaje de átomos en la superficie) y de su estructura interna.

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y de superficie cada vez son más notables. Entre los efectos de tamaño más importantes se ha determinado el confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas metálicas y semiconductoras tiene interesantes implicaciones como es la manifestación de efectos cuánticos en el material y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica, por ejemplo, así como de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica.

Por otra parte, también los efectos de superficie son de gran importancia, ya que se tiene en las partículas pequeñas un incremento en áreas superficiales por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto los sólidos volumétricos. Debido a que los átomos en la superficie de la nanopartícula están menos “enlazados” que el resto de sus átomos, y su esfera de coordinación está incompleta, se incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. Se ha reportado por ejemplo, que la temperatura de fusión de nanopartículas de Pt se reduce de 1773°C en un sólido a 600°C en nanopartículas de 8 nm en promedio [1]. Por otro lado, la absorción óptica en nanopartículas también es un fenómeno de superficie que se modifica, y se puede modular dependiendo de las características de la partícula (composición, tamaño, protectores de superficie, etc).

Visto esto, podemos deducir porque las nanopartículas generan tanto interés y tienen tantas aplicaciones, algunas de estas nuevas propiedades como el aumento de la superficie específica hacen de las nanopartículas un recurso que puede revolucionar y que está revolucionando muchos campos.

No obstante, no todo lo que ofrecen las nanopartículas son soluciones y resultados. Las nanopartículas tienen algunos problemas que son causados también por su tamaño y las nuevas propiedades que consiguen.

Toxicidad

El primero de estos problemas de las nanopartículas es su toxicidad. Un factor que hay que tener en cuenta cuando se manipulan nanopartículas, es que estos nanomateriales pueden ser igual o más perjudiciales que las partículas o fibras de escala no nanométrica del mismo material. Esto se puede explicar debido a que por su pequeño tamaño y a su elevada reactividad superficial, pueden infiltrarse de modo general en el cuerpo humano mediante los pulmones, penetrar por contacto con la piel, y mediante el tracto gastrointestinal. Los nanomateriales inhalados, dependiendo de su tamaño, forma y composición química, son capaces de penetrar y depositarse en los diferentes compartimentos del aparato respiratorio, en la región extra torácica incluyendo la boca, fosas nasales, la laringe y la faringe; la región traqueo-bronquial, de la tráquea a los bronquios; y la región alveolar que comprende los bronquiolos y los alveolos.

Este tipo de partículas pueden penetrar a través de los folículos pilosos, donde los constituyentes de las partículas pueden disolverse en condiciones acuosas y penetrar a través de la piel. Por otro lado, hay que tener en cuenta que, dado que la penetración directa a través de la piel ha estado descrita para partículas con un diámetro de 1 μm , es razonable pensar que las nanopartículas penetraran con mayor facilidad.

Una vez introducidas en el cuerpo pasan al torrente sanguíneo, linfático y al sistema nervioso sirviéndoles como vehículo para llegar a muchos tejidos y órganos, incluido en cerebro. La clave para entender su toxicidad viene dado por su pequeño tamaño, menor que las células y órganos, lo que les permite acceder a estas estructuras biológicas básicas, trastornando su normal funcionamiento.

Con el fin de entender y clasificar los mecanismos de toxicidad de las nanopartículas, se necesita información sobre la respuesta de los seres vivos a la presencia de las nanopartículas teniendo en cuenta los parámetros anteriormente indicados (tamaño, forma, superficie y composición química en masa), así como el destino de las

nanopartículas que son objeto de procesos de desplazamiento y degradación. La ruta de acceso típica en el órgano y/o célula, que pueden ser el resultado de la difusión o el transporte intracelular activo, también es importante. No se encuentra disponible mucha información sobre estos aspectos, y esto implica que hay una necesidad de datos acerca del comportamiento de las nanopartículas.

Aglomeración

Otros de estos nuevos problemas son la aglomeración y la coalescencia. Debido a su pequeño tamaño y su gran superficie específica, las nanopartículas tienen una gran reactividad lo que provoca interacciones entre nanopartículas haciendo que estas se aglomeren. Esta aglomeración de las nanopartículas puede ocasionar un cambio drástico de las propiedades de los materiales, para evitar este problema, se emplean diferentes métodos de nanodispersión. Estos métodos se basan principalmente en la adición de surfactante o polímeros que eviten la aglomeración o incluso se les almacena en un medio líquido donde controlando el pH de la solución es posible producir repulsiones electrostática entre partículas y evitar las aglomeraciones.

Un método para evitar la aglomeración y los problemas de salud derivados de la posible toxicidad de las nanopartículas, es soportarlas o embeberlas en una matriz y así facilitar su manipulación en las diferentes etapas del procesamiento de los materiales.

1.2. SEPIOLITAS

Se ha demostrado como las sepiolitas pueden ser una gran herramienta a la hora de conseguir nanopartículas de tamaño reducido y homogéneo evitando los problemas de aglomeración [2-4]. La sepiolita pertenece al grupo de los silicatos y está englobada dentro del subgrupo de los filosilicatos. En concreto, se trata de un silicato pseudolaminar que presenta una estructura fibrosa distinta a la estructura laminar del resto de las arcillas del grupo. Estos silicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica y otra octaédrica (bilaminares) de tipo 1:1, o T:O; o por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas (trilaminares) del tipo 2:1, o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica y una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

La sepiolita tiene un mejor comportamiento reológico que el resto de las arcillas gracias a su mayor superficie específica, a su mayor relación entre superficie de bordes y superficie de caras, a su elevada porosidad y a su estructura tubular. Todo ello contribuye a que la sepiolita se disperse en agua y en medios líquidos mediante la formación de puentes de hidrogeno y la retención de agua entre partículas de sepiolita dispersas. Las propiedades reológicas de las suspensiones de sepiolita dependen de su concentración, de la fuerza de agitación y del pH de la disolución.

Su composición química es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y su estructura puede describirse como un ordenamiento de capas tipo talco, separadas por canales paralelos. Esta estructura produce partículas aciculares que contienen canales abiertos con dimensiones de $3.6 \text{ \AA} \times 10.6 \text{ \AA}$ a lo largo de los ejes de la partícula, en lugar de las estructuras laminadas típicas que presentan otras arcillas como la bentonita, cailinita o el talco. La sepiolita tiene una capacidad de intercambio iónico muy reducida. La sepiolita presenta dos tipos de moléculas de agua en los canales cristalinos, agua zeolítica, unida mediante enlaces de hidrogeno a la estructura y dos moléculas de agua coordinadas a los cationes magnesio localizados en los bordes de la capa octaédrica. Esta estructura (figura 1), contrariamente a la de la mayoría de los filosilicatos, le confiere a sepiolita la mayor superficie específica ($320 \text{ m}^2/\text{g}$)

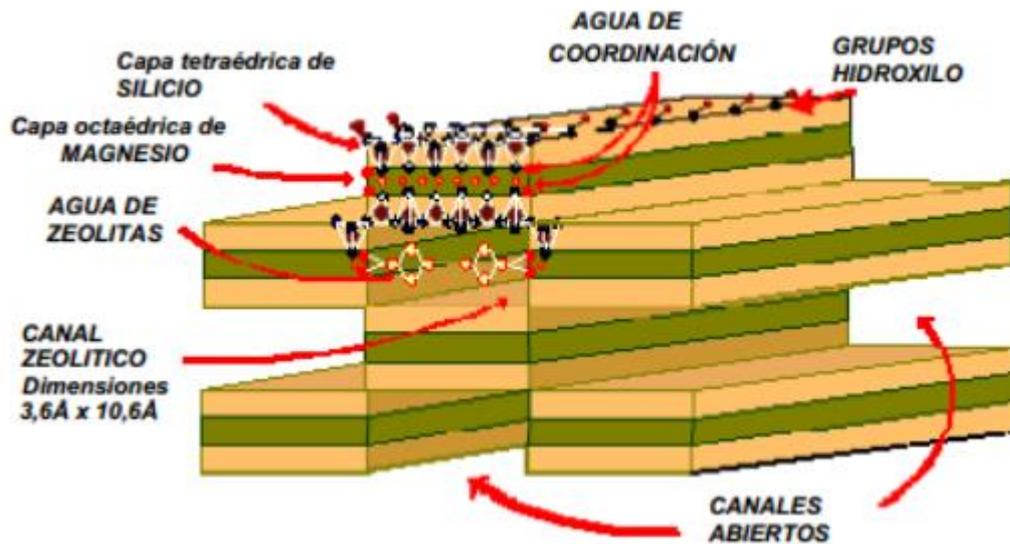


Figura 1. Estructura de una sepiolita

Las características estructurales de la sepiolita (detalladas en la tabla 1) y su gran superficie específica, hacen de esta una matriz idónea para la obtención de nanopartículas monodispersas, evitando así los problemas de coalescencia que presentan las nanopartículas metálicas y los problemas de salud que puede provocar su uso.

Dimensiones de las fibras de la Sepiolita	Longitud (nm)	200-2000
	Anchura (nm)	10-30
	Espesor (nm)	5-10
Sección transversal de los canales (nm)		0.36x1.06
Área superficial B.E.T. (m ² /g)		320
Porosidad – adsorción N ₂ 2-20nm (cm ³ /g)		0.40
Porosidad total (cm ³ /g)		0.70
Punto de fusión (°C)		1.550
Dureza (Mohs)		2.0-2.5
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)		10.15
Índice de Refracción		1.5

Tabla 1. Características de las sepiolitas

1.3. VIDRIOS

La introducción de nanopartículas en matrices vítreas a partir de un fundido tiene el inconveniente que la movilidad del fluido y su energía interfacial con respecto a las nanopartículas hacen que éstas tiendan a aglomerarse. Sin embargo, cuando se introducen en el vidrio embebidas en las fibras de sepiolita, ésta mantiene las nanopartículas dispersas. Además, la adición de sepiolita con nanopartículas es totalmente compatible con el sistema, incorporándose la sílice y el magnesio de la sepiolita a la matriz vítrea.

El estado vítreo se consigue enfriando un líquido con suficiente rapidez para que no aparezcan cristales, por lo que al vidrio se le denomina también líquido subenfriado. La diferencia estructural entre los sólidos cristalinos y los vidrios estriba en que en los primeros los elementos constituyentes están dispuestos con una ordenación geométrica y una periodicidad de largo alcance en las tres direcciones del espacio formando una red perfectamente definida. Al enfriar un líquido se espera que llegando al punto de fusión-solidificación, las unidades que lo integran se ordenen con regularidad geométrica y formen un cristal. Este ordenamiento en el caso de los vidrios no se produce, y las unidades se disponen de forma irregular originando una estructura distorsionada. Se trata de las mismas unidades estructurales, que presentan cierto orden de corto alcance, pero sin llegar a la organización de largo alcance, característica de los cristales.

En los vidrios, el volumen disminuye paulatinamente sin cambios bruscos, mientras la viscosidad aumenta de forma progresiva hasta alcanzar valores tan elevados como los de un cuerpo rígido, particularidad que impide la agrupación ordenada de sus elementos constituyentes en una red cristalina.

Las materias primas para la fabricación de vidrios se clasifican en cuatro grupos, atendiendo a sus propiedades en el proceso de fusión y a su función estructural, tal como se ve en la tabla 2. Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a todas las sustancias que son formadores de vidrio, y principalmente son óxidos; los fundentes, a las sustancias modificadores de la red vítrea, y además favorecen la formación de vidrio rebajando su temperatura de fusión y facilitando su elaboración; y los estabilizantes que actúan con un carácter intermedio entre el de los

verdaderos formadores de red y de los modificadores. En el grupo de los componentes secundarios, se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones minoritarias, y cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere; tales componentes pueden ser afinantes (eliminan burbujas en vidrios fundidos), opacificantes (reducen o eliminan la transparencia del vidrio), colorantes, decolorantes del vidrio (por ejemplo, óxidos de tierras raras de los cuales son más utilizados con esta finalidad el de neodimio, cerio y erbio) etc.

Propiedades	Función estructural	Ejemplos
Vitrificantes	Formadores de red	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅
Fundentes	Modificadores de red	Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O
Estabilizantes	Modificadores de red Formadores y modificadores	CaO, MgO, BaO Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO
Componentes secundarios	Afinantes, colorantes, etc	As ₂ O ₃ , NaF, CaF ₂

Tabla 2. *Propiedades y función estructural de algunos óxidos*

Los vidrios generalmente han sido utilizados por su estabilidad química. La resistencia química de los vidrios puede ser modificada en función de sus componentes, sobre todo dependiendo de la naturaleza de los óxidos formadores y modificadores

La corrosión de un vidrio se puede resumir en cuatro etapas.

1. Difusión del agua por la red vítrea donde los iones modificadores presentes en la estructura del vidrio (en general iones alcalinos y alcalinotérreos) son sustituidos por los protones del agua o del ácido.
2. Hidrólisis de la red. Se produce la ruptura de los enlaces estructurales Si-O, lo cual acelera la disolución del vidrio.
3. Formación de una capa amorfa superficial. Esta capa es rica en sílice, pero no tiene carácter estructural por lo que fácilmente se desprende, facilitando que el ataque hidrolítico comience de nuevo.
4. Ataque de la red del vidrio por iones hidroxilo (OH⁻). En esta etapa juega un papel importante la composición del vidrio. La cinemática de disolución de un vidrio se determina mediante un ensayo normalizado de resistencia hidrolítica,

usando agua destilada a 90°C, una columna de destilación Soxhlet y probetas de dimensiones 10x10x1mm³.

La variación relativamente pequeña en la composición de los vidrios (sobre todo en contenido en elementos alcalinos) afecta notablemente a su velocidad de disolución. Es decir, se puede controlar la resistencia hidrolítica modificando la hidrólisis del enlace Si-O. De esta manera, se puede incrementar la velocidad de disolución aumentando el contenido en elementos alcalinos (Na₂O), o bien disminuirla añadiendo Al₂O₃ para estabilizar la red vítrea.

1.4. OBJETIVOS

Para este trabajo se usarán dos tipos de vidrios, de los cuales uno es biocida. Se funcionalizarán con nanopartículas de Ag, Cu, Zn y Fe₃O₄ con el objetivo de conferirles funcionalidades adicionales. En el caso del vidrio que por su naturaleza carece de carácter antimicrobiano, se persigue dotarle de dicha característica a partir de la funcionalización con nanopartículas de Ag, Cu, o Zn. En el caso del vidrio biocida, lo que se persigue es que la adición de estas nuevas partículas permita conferirle nuevas características ópticas, tribológicas e hidrofóbicas, manteniendo su carácter biocida.

La incorporación de nanopartículas de Fe₃O₄ dotaría al sistema compuesto de propiedades magnéticas. Lo que podría ser útil para hacer seguimientos por RMN de la degradación de los vidrios en aplicaciones biomédicas.

En base a estas premisas se proponen los siguientes objetivos generales del proyecto:

- Introducir nanopartículas metálicas u oxídicas en una matriz vítrea, de tal forma que se mantenga su carácter nanoestructurado, con la finalidad de dotarle al vidrio de funcionalidades adicionales.
- Evaluar una ruta *bottom-up* de síntesis que sería fácilmente escalable a nivel industrial.
- Caracterizar la funcionalidad de los vidrios compuestos generados.

2. Materiales y métodos.

2.1. MATERIALES

2.1.1. Sepiolitas funcionalizadas

Como material soporte de las nanopartículas se utilizaron sepiolitas previamente funcionalizadas con distintos porcentajes en peso de las nanopartículas de cada metal u óxido. El proceso de obtención de las sepiolitas funcionalizadas se describe en los trabajos desarrollados por R. Pina y A. Esteban [3-4]

S: Sepiolita sin modificar

S-Ag: Sepiolita funcionalizada con nanopartículas de plata con un % en peso de plata del 13%.

S-Cu: Sepiolita funcionalizada con nanopartículas de cobre con un % en peso de cobre del 26%.

S-Zn: Sepiolita funcionalizada con nanopartículas de zinc, con un % en peso de zinc del 20%.

S-Fe₃O₄: Sepiolita funcionalizada con nanopartículas de hierro, con un % en peso de Fe₃O₄ del 50%.

2.1.2. Vidrios

Se planteó la utilización de dos vidrios, un vidrio sodocálcico que no presenta actividad biocida al que se le asignó la nomenclatura “**G1**” y un vidrio biocida, con nomenclatura “**G3**”. En la tabla 3 se recoge el análisis químico de ambos vidrios.

Chemical Composition (wt.%)											
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P2O5	TiO2	ZrO2
G1	70.2	1.06	15.8	7.1	0.05	3.2	1.71	0.02	-	-	-
G3	41.6	6.4	20	19.5	0.61	0.21	10.1	0.11	0.093	0.14	0.23

Tabla 3. Análisis químico de los vidrios

La curva DTA del vidrio G3 (Figura 2) muestra en el calentamiento del vidrio dos exotermas que corresponden a dos estados de cristalización a 646.94 y 705 °C. La temperatura óptima de nucleación se encuentra entre la temperatura de transición (TG) del vidrio y una temperatura 50-100°C por encima de esta. En el caso del vidrio

G3 la temperatura de nucleación estará próxima a los 535 °C. En el caso del vidrio G1 no se observan picos exotérmicos asociados a la aparición de fases cristalinas.

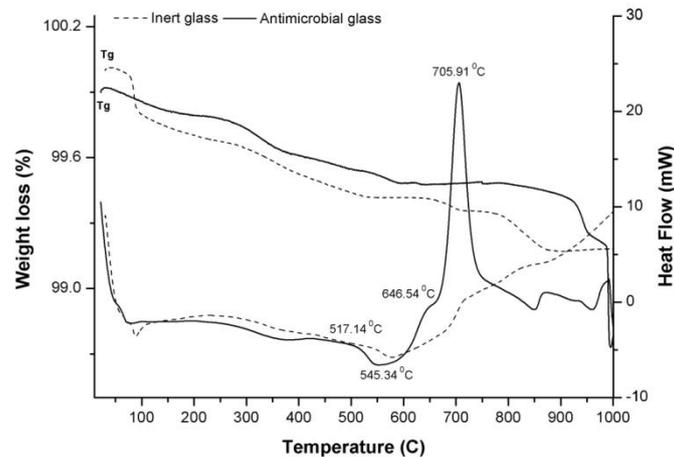


Figura 2. TG y ATD de los vidrios G1 y G3

2.2. PROCEDIMIENTO SEGUIDO PARA LA INCORPORACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS AL VIDRIO

Se prepararon vidrios con diferente % en peso de nanopartículas. Las concentraciones elegidas fueron del 2 y del 5%. El procedimiento seguido se puede esquematizar en los puntos siguientes:

- Mezclado homogéneo por vía húmeda del polvo de vidrio con la sepiolita con las nanopartículas metálicas. El disolvente empleado para la homogeneización será isopropanol. Relación 1/3 volumen.
- Secado en estufa de los polvos obtenidos a 80°C.
- Prensado uniaxial (peletizado) (150 MPa) del polvo homogéneo obtenido en pastillas cilíndricas de 1-2 cm de diámetro aproximadamente.
- Sinterización de la mezcla obtenida a la temperatura de reblandecimiento seleccionada, en atmósfera oxidante (aire) o reductora (Ar/H₂), dependiendo del tipo de nanopartícula. La temperatura de sinterización debe de ser superior a la temperatura de deformación, pero sólo ligeramente, para tener una fase vítrea de elevada viscosidad que dificulte la difusión de las nanopartículas metálicas y con ello su aglomeración y coalescencia. La adición de sepiolita al vidrio, incrementará la viscosidad y el punto de deformación. Para la selección

de la temperatura de sinterización han de tenerse en cuenta los puntos fijos de viscosidad de ambos vidrios (Figura 3 y 4) obtenidos mediante microscopías de calefacción.

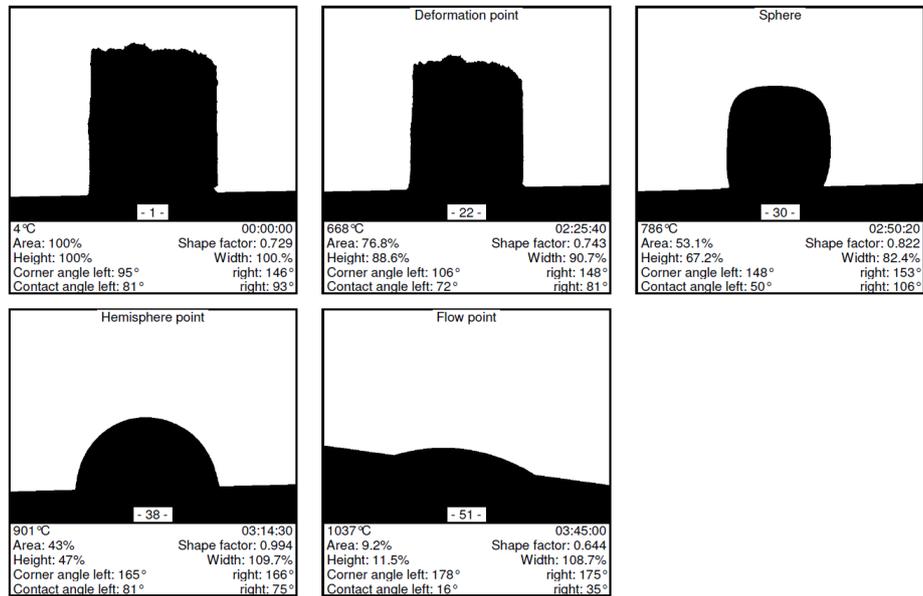


Figura 3. Puntos fijos de viscosidad del vidrio sodocálcico G1

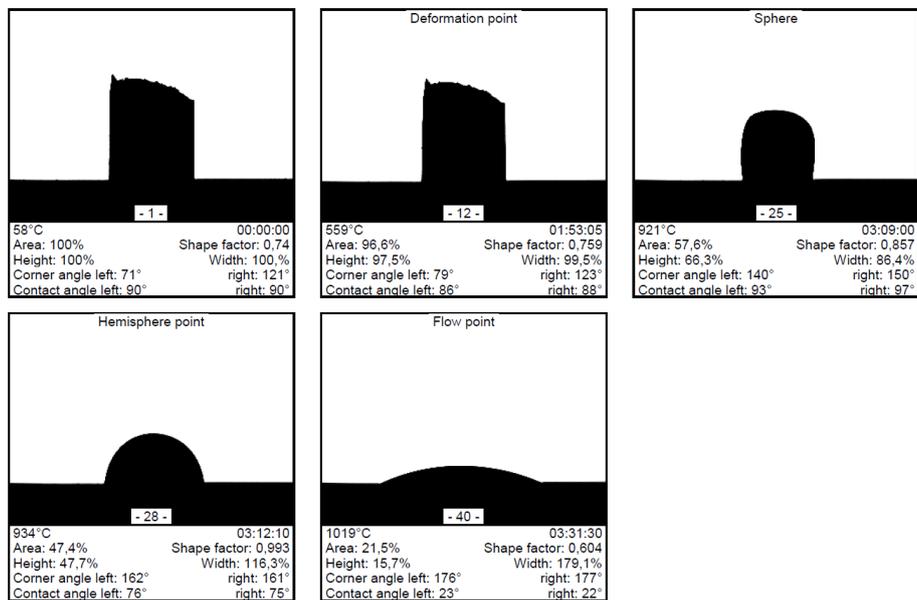


Figura 4. Puntos fijos de viscosidad del vidrio sodocálcico G3.

Otro aspecto importante en el procesamiento es la rampa de calentamiento y el tiempo de mantenimiento del material a la temperatura final de cada rampa, ya que si se mantiene poco tiempo es posible que no sea suficiente para la vitrificación, pero por el contrario, si se mantiene demasiado tiempo aumenta

la difusión de las nanopartículas, dando lugar a un material con mayor cantidad de aglomerados. [5]

El programa de sinterización seleccionado para las muestras realizadas con el vidrio G3 fue el siguiente: Tratamiento térmico a 750 °C, rampa de calentamiento de 5 °C/min, estancia 1 hora. Se aplicó el mismo programa para las muestras del vidrio G1 y también se realizó a una temperatura más baja (700°C) con el objeto de evaluar el efecto de la temperatura en la aglomeración de las nanopartículas.

En el caso del vidrio G3, con objeto de evaluar cómo afecta la incorporación de sepiolita a la capacidad antimicrobiana del vidrio se prepararon también vidrios con sepiolita sin nanopartículas metálicas. Siguiendo el mismo procedimiento e incorporando un porcentaje en peso de sepiolita similar al empleado en la preparación de los vidrios con nanopartículas metálicas

- Finalmente molienda de las pastillas sinterizadas del vidrio que ya contiene las nanopartículas metálicas, hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula inferior a 63 µm.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los materiales empleados, tanto de los precursores como de los productos obtenidos tras la síntesis, han sido llevadas a cabo mediante la utilización de las siguientes técnicas instrumentales. [6]

2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización estructural de alta precisión, versátil y no destructiva. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Dado que el espaciado reticular de los átomos constituyentes de un cristal se comporta como un agente de difracción, cuando un haz de rayos X atraviesa un material cristalino se produce el fenómeno de la difracción. Al incidir el haz de rayos X en un material sólido, constituido por una familia de planos paralelos separados regularmente, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a

causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero otra parte del haz se difracta si existe una disposición ordenada de átomos (figura 5). Se obtiene un máximo de señal cuando se cumplen las condiciones que vienen dadas por la fórmula que relaciona la longitud de onda de los rayos X, λ , y la distancia interatómica, d , con el ángulo de incidencia del haz difractado, ϑ , conocida como ley de Bragg:

$$2d\text{sen}\vartheta = n\lambda \quad (1)$$

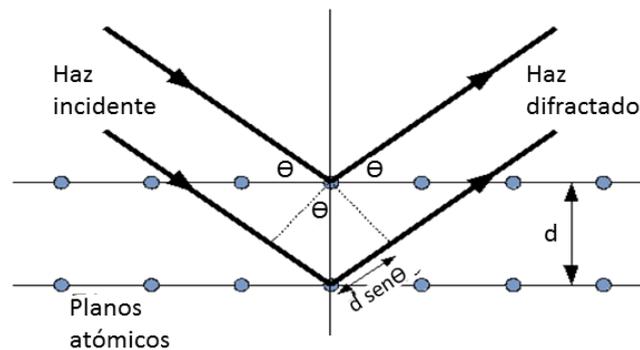


Figura 5. Interacción de los rayos X con los átomos

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, que posee una geometría denominada “Bragg-Brentano” (figura 6), donde los rayos X divergen desde una línea origen e inciden sobre la muestra. Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector y los mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico del material. El equipo de análisis empleado en este estudio es un difractómetro Bruker, modelo D8, con las siguientes condiciones de trabajo típicamente: anticátodo de cobre refrigerado por agua, intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV. El tamaño de paso de la medida es de 0.05° y el tiempo de lectura de 0.5 segundos. El barrido angular (2θ) se efectuó entre 5 y 70° . Las rendijas de apertura y de dispersión son de 2 mm (equivalente a 1°) y la apertura de la rendija del detector de 1 mm (equivalente a 0.18°). Se ha empleado la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

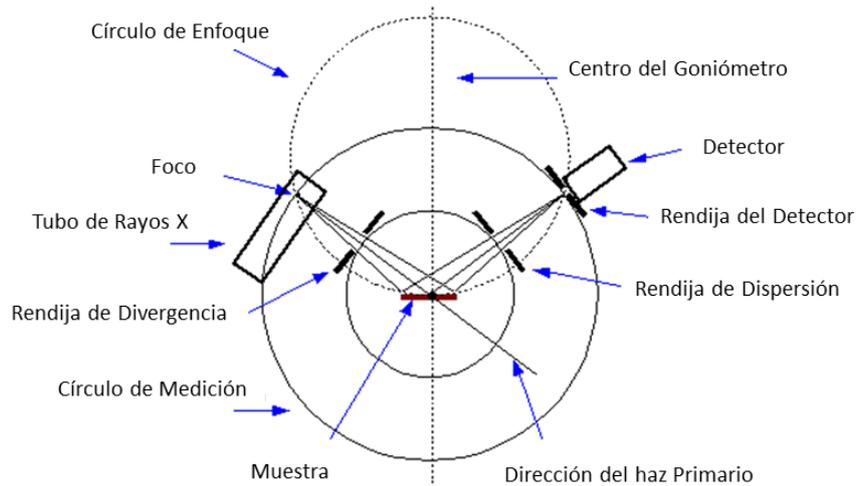


Figura 6. Esquema de la geometría Bragg-Brentano en un difractómetro de polvo

2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para visualizar objetos inferiores a $1 \mu\text{m}$ es necesaria la utilización de un microscopio electrónico de barrido (SEM), que utiliza una longitud de onda varios órdenes de magnitud inferior a la del microscopio óptico, permitiendo obtener una mayor resolución, lo que hace posible la visualización de estos objetos. Es una técnica analítica de observación que permite obtener una imagen de alta calidad con unos aumentos de típicamente 20000x. Se utiliza para el estudio de la topografía superficial de los materiales sólidos alcanzando una resolución de 0.2 nm. El SEM contiene un filamento que se calienta mediante el paso de una corriente y emite electrones por emisión termoiónica. El haz de electrones procedentes de este filamento se acelera a un voltaje de 10-40 kV y se hace pasar a través de una columna en ultra alto vacío, siendo focalizado por un conjunto de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. A continuación el haz es barrido (siguiendo un patrón de líneas paralelas) sobre un área de la superficie de la muestra en sincronización con el haz de un tubo de rayos catódicos de una pantalla de visualización. Cuando los electrones inciden sobre la superficie de un material pueden producirse diferentes fenómenos (figura 7):

- Absorción de electrones y reemisión de rayos X: los electrones son absorbidos por el material, que se excita y posteriormente libera energía en forma de rayos X. Dado que estos rayos X son característicos de cada material, se pueden

emplear para evaluar las composiciones atómicas de los materiales objeto de estudio.

- Electrones Auger: los electrones interactúan con la muestra y provocan la emisión de electrones de capas internas.
- Electrones secundarios: los electrones del haz interactúan con la muestra provocando la emisión de electrones de capas externas. Estos electrones llevan información morfológica y permiten realizar imágenes con gran profundidad de campo.
- Electrones retrodispersados: Al interactuar con la muestra parte del haz de electrones resulta retrodispersado. Estos electrones llevan información de la morfología del material y de la densidad electrónica de la región de la muestra con la que han interactuado; de modo que permiten visualizar las distintas fases presentes.

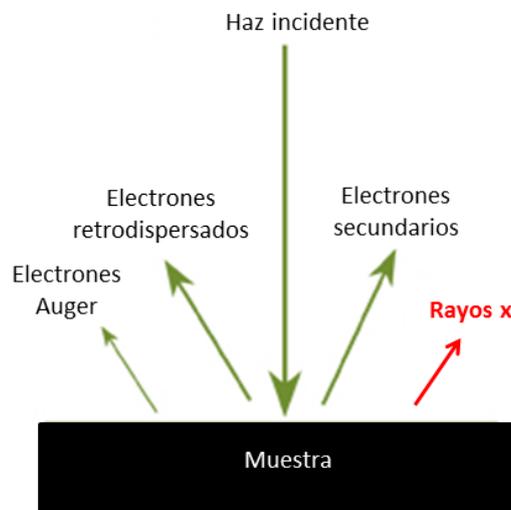


Figura 7. Señales generadas al interactuar un haz de electrones con un material

La corriente de electrones emitidos es recogida por un detector, amplificada y, finalmente, tiene lugar la reconstrucción de la imagen del objeto. Como se ha comentado anteriormente, en función de la señal recibida se pueden obtener distintos tipos de información: deducción y cuantificación de los elementos químicos que componen el material, análisis morfológico, discriminación de fases y microanálisis. Para evitar que se cargue la superficie de la muestra durante la observación cuando se

trabaja con materiales aislantes es necesario metalizarlos. Generalmente se recubren las muestras con capas finas de C o de Au.

Como equipo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) marca FEI, modelo Quanta FEG 650. Este tipo de equipo (FE-SEM), que trabaja utilizando como fuente de electrones un emisor de campo, proporciona haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Resulta especialmente adecuado para la observación de muestras no conductoras o de tamaño de grano nanométrico.

2.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica de transmisión es una de las técnicas más apropiadas para el estudio de la morfología de los materiales. Utiliza un haz de electrones que se caracteriza por tener una longitud de onda mucho menor que la de la luz, aumentando en gran medida la resolución. Con esta técnica se pueden observar estructuras muy pequeñas, logrando aumentar la imagen hasta un millón de veces. Además, tiene un poder de resolución de unas fracciones de nanómetros. Las partes principales de un microscopio electrónico son (figura 8):

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra y crean una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas, para obtener campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío, que se emplea en el interior del equipo para minimizar la dispersión de electrones por las moléculas del aire.
- Sistema de registro mediante un CCD.

En el proceso de adquisición de la imagen una parte de los electrones son dispersados, otros son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo que puede estar entre 100-1000 kV y son focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Los

electrones que atraviesan la muestra son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más con las lentes proyectoras, con las cuales se controla el tamaño de la imagen en la pantalla fluorescente.

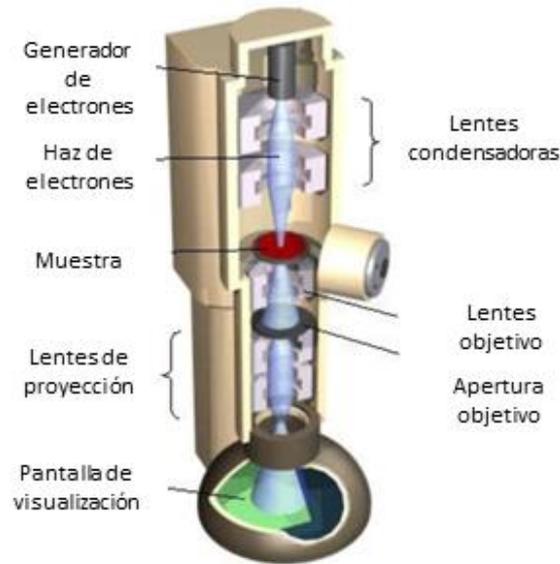


Figura 8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

En un microscopio de transmisión se emplean dos métodos para obtener la imagen, de campo claro y de campo oscuro. En el de campo claro, que es el más utilizado, la imagen se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión. Como resultado se obtiene una imagen del objeto oscura sobre un fondo brillante. En el de campo oscuro, se utilizan los electrones dispersados, obteniéndose una imagen brillante sobre un fondo oscuro.

Para la realización del estudio morfológico de los materiales se utilizó un equipo JEOL-JEM 2100

2.3.4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA: MAGNETOMETRÍA DE GRADIENTE ALTERNO

El estudio detallado de las propiedades magnéticas de los materiales puede ofrecer en algunos casos información interesante acerca de su composición y organización microscópica. La magnetometría de gradiente alterno (AGM) es una técnica muy sensible (10^{-7} emu) capaz de realizar un ciclo de histéresis en un tiempo muy corto. Se utiliza un campo de gradiente alterno para ejercer una fuerza periódica sobre una muestra imanada. La muestra está montada en la punta de una varilla larga conectada a un elemento piezoeléctrico, como se ilustra en la **figura 9**. El gradiente de campo generado por las bobinas ejerce una fuerza alterna en la muestra proporcional a la magnitud del gradiente de campo magnético y al momento magnético de la muestra. La deformación resultante de la extensión se transmite al sensor piezoeléctrico y la señal de salida del elemento piezoeléctrico se detecta a la frecuencia de funcionamiento del campo gradiente. La señal del elemento piezoeléctrico aumenta en gran medida cuando se opera a la frecuencia de resonancia mecánica del sistema de la muestra-capilar-piezo o cerca de ella. [7]

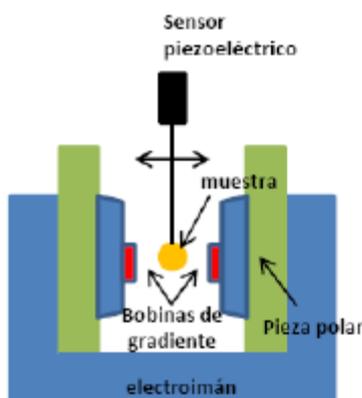


Figura 9. Esquema del AGM

La caracterización magnética se realizó en un equipo AGM modelo *MicroMag™ 2900*, que da cabida a todo tipo de muestras (hasta $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}$; 200 mg de masa): sólidos, películas ultradelgadas, polvos, líquidos e incluso lodos. Es un sistema muy útil para medir las propiedades magnéticas de una amplia gama de materiales ya que presenta una sensibilidad muy alta (10 rms nemu - que corresponde a menos de 50 pg de hierro) y una velocidad de medida elevada (100 ms por punto).

2.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD BIOCIDA

Los métodos de recuento bacteriano más utilizados son las medidas indirectas del crecimiento microbiano como las medidas de turbidez, o medidas directas como el recuento de colonias tras siembra de diluciones sucesivas de la muestra. En los ensayos biocidas que hemos llevado a cabo, la cuantificación de los microorganismos ha sido realizada tras diluciones seriadas. El procedimiento seguido viene esquematizado en la figura 10. Frecuentemente, las muestras naturales tienen un número muy elevado de microorganismos, por lo que se requiere diluirlas para poder efectuar recuentos. Para ello, se realizan diluciones seriadas que posteriormente se siembran en placas con el medio de cultivo adecuado. Esta técnica de recuento por diluciones seriadas nos permite, por tanto, conocer el número de microorganismos viables en una determinada muestra. La viabilidad en microbiología se define como la capacidad del microorganismo para dividirse y dar lugar a una descendencia. El método más habitual para la determinación de células viables se basa en contar el número de colonias. A diferencia de las técnicas turbidimétricas que nos informan sobre todos los microorganismos presentes en la muestra, esta técnica, aunque determina sólo microorganismos viables, proporciona más información (p. ej. el aspecto de las colonias) y la posibilidad de ampliar el estudio de cada colonia (cultivo puro) hasta su completa identificación.

La inoculación de la placa con la muestra que contiene los microorganismos puede realizarse: a) directamente sobre el medio ya solidificado en la placa (“método de extensión sobre placa”); b) mezclándolo previamente con el medio fundido y temperado, para verterlo después sobre la placa de Petri vacía (“método de vertido en placa o siembra en profundidad”). La extensión sobre placa tiene la ventaja adicional de permitir tomar las colonias para su resiembra en otro medio o para su identificación posterior.

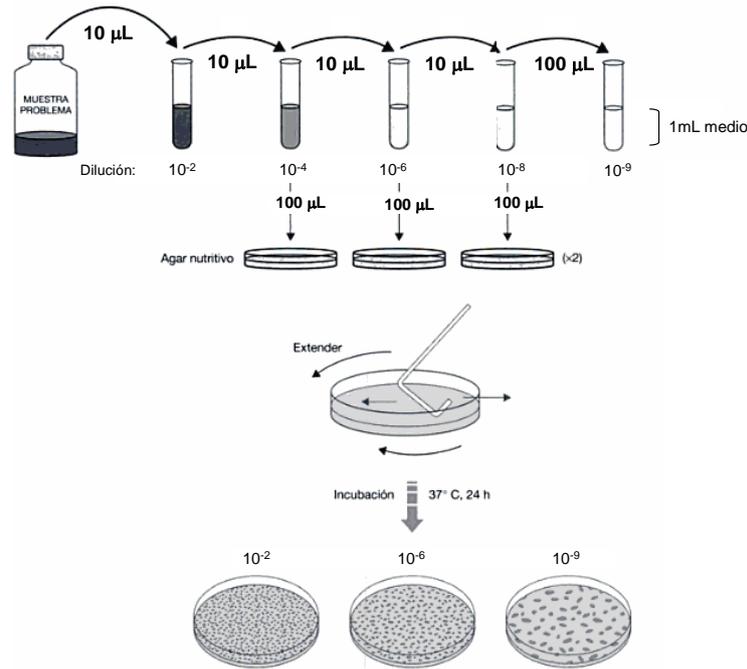


Figura 10. Recuento de microorganismos viables tras diluciones seriadas

La evaluación de la capacidad antimicrobiana de las formulaciones vítreas obtenidas se llevó a cabo según la norma ASTM E2149-01: Método estándar de prueba para determinar los agentes antimicrobiales bajo las condiciones de contacto dinámico. Se evaluó la actividad frente a una bacteria Gram negativa (*Escherichia coli*). La cuantificación de los microorganismos viables se realizó por la técnica de recuento por diluciones seriadas. La concentración de vidrio en el cultivo fue de 15 mg/mL. Se partió de una suspensión de vidrio de 200 mg/mL. Se usó los vidrios con un contenido en nanopartículas teórico del 2%.

En el caso de los vidrios obtenidos a partir del vidrio G1, se evaluó únicamente la actividad biocida de los que contienen nanopartículas de plata, cobre o zinc.

En el caso de los vidrios obtenidos a partir del vidrio G3, se evaluó la actividad biocida de todos los vidrios desarrollados (con y sin nanopartículas metálicas).

3. RESULTADOS

En las figuras 11 y 12 se muestran las imágenes de las pastillas de vidrio G1 y G3 obtenidas después de la sinterización a 750 °C. Se pueden apreciar los diferentes colores que presentan, representativo de las diferentes nanopartículas que se han incorporado en la matriz vítrea.

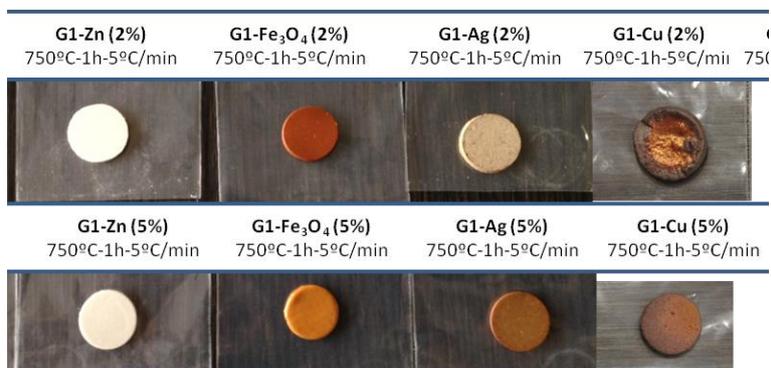


Figura 11. Fotografías de las pastillas del vidrio G1 tras el tratamiento térmico a 750°C

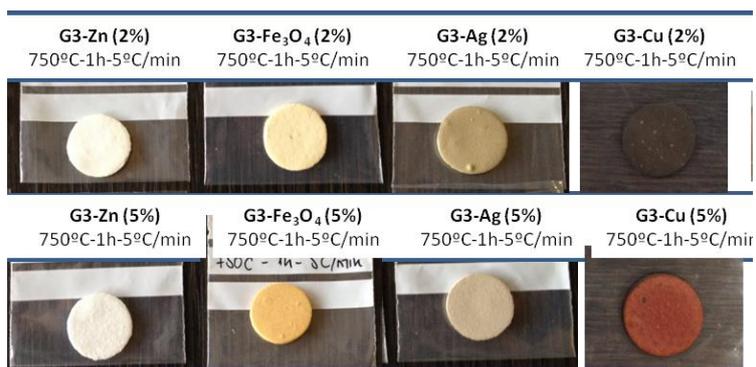


Figura 12. Fotografías de las pastillas del vidrio G3 tras el tratamiento térmico a 750°C

A modo de ejemplo se muestra la micrografía electrónica de barrido (SEM) correspondiente a las pastillas de vidrio G3 con partículas de plata con un porcentaje teórico del 5% (figura 13). Se observa una distribución homogénea de partículas con un tamaño inferior a 2 micras.

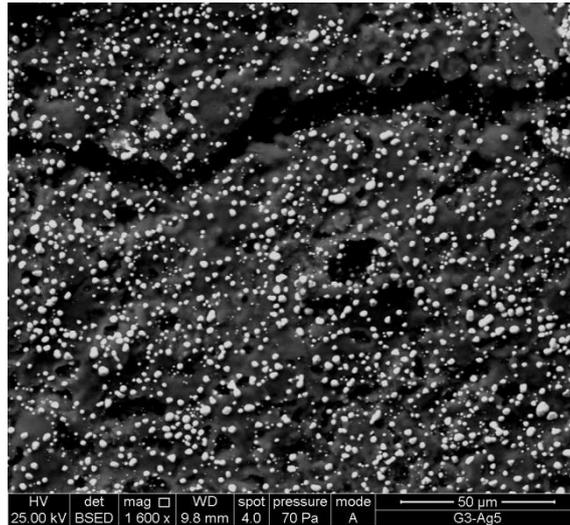


Figura 13. *Micrografías SEM de la pastilla del vidrio G3-Ag con un contenido en metal teórico del 5 %.*

Se procedió a la caracterización más detallada de las muestras obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

3.1. VIDRIOS CON NANOPARTÍCULAS

3.1.1. VIDRIOS CON NANOPARTÍCULAS DE AG

En la figura 14 se muestran los difractogramas correspondientes al vidrio G1 con nanopartículas de plata sinterizado a diferentes temperaturas (700 y 750 °C). A modo de comparación se incluye también el difractograma correspondiente del vidrio G1 tratado a las dos temperaturas de sinterización propuestas (G1T). El vidrio G1 a las temperaturas de sinterización seleccionadas no desvitrifica, tal como se preveía después de realizar el estudio termogravimétrico. Todos los difractogramas muestran una banda ancha centrada en torno a los 25 ° característica del carácter amorfo de los vidrios. No se observan los picos característicos de la plata metálica.

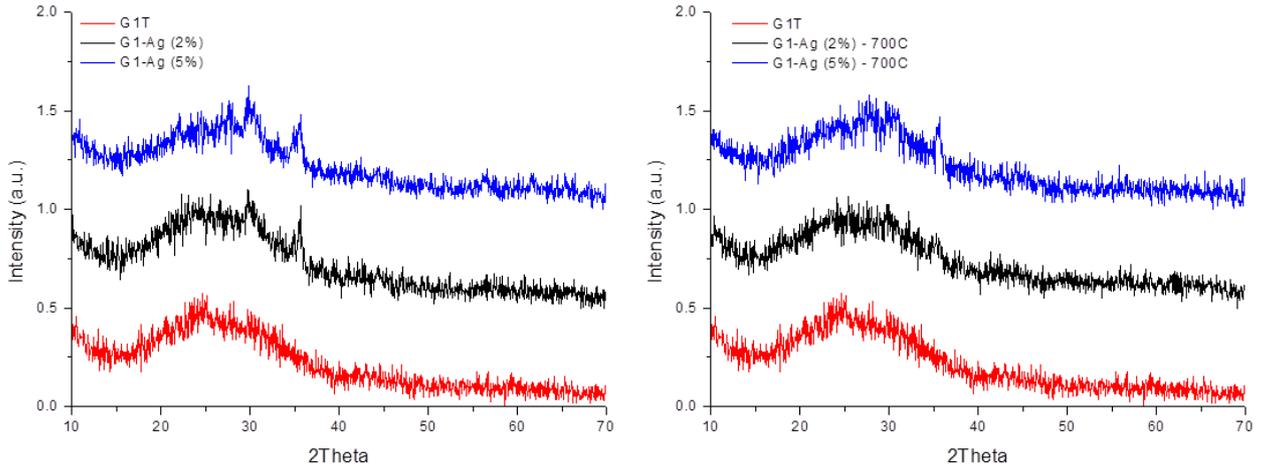


Figura 14. Difractogramas de los vidrios G1 con nanopartículas de plata.

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión en las muestras con 5% de plata, dado que en caso de existir aglomeración, sería más fácil de detectar en esta concentración. Las micrografías representativas de estas composiciones se muestran en la figura 15. No se aprecian diferencias significativas en el tamaño de las nanopartículas según la temperatura de sinterización usada. Tanto los vidrios sinterizados a 700 °C como los sinterizados a 750 °C presentan mayoritariamente nanopartículas de un tamaño inferior a 3 nm, las cuales se encuentran homogéneamente distribuidas en la matriz vítrea. En ambas composiciones existe una mínima presencia de nanopartículas de tamaño comprendido entre 10 - 20 nm. No se producen aglomeraciones significativas.

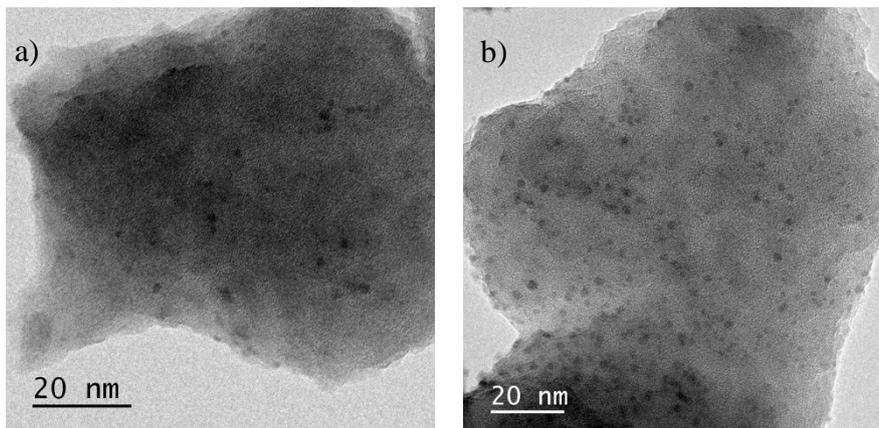


Figura 15. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G1 con nanopartículas de plata (5%): a) sinterizado a 700°C, b) sinterizado a 750°C.

De forma análoga al vidrio G1 se realizó una caracterización de los vidrios obtenidos con el vidrio G3 tras realizar la sinterización a 750 °C. En la figura 16 se muestran los difractogramas obtenidos. A modo comparativo se incluye el difractograma del vidrio G3 tratado a 750 °C. A pesar de que la identificación de los picos en el caso de las muestras preparadas con el vidrio G3 es más compleja debido a la formación de las fases cristalinas (nefelina y combeita) al producirse la desvitrificación del vidrio, se pueden apreciar los picos correspondientes a la plata metálica (2θ : 38.097, 44.279, 64.411 PDF 71-4613).

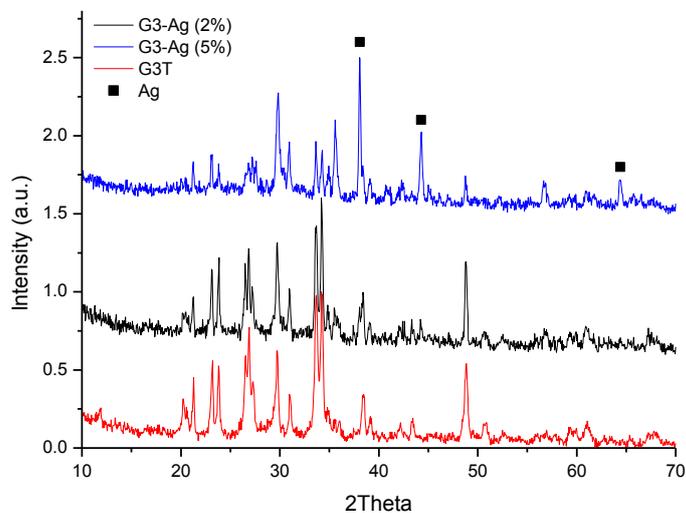


Figura 16. Difractogramas de los vidrios G3 con nanopartículas de plata.

La caracterización del vidrio G3 con nanopartículas de plata (5%) mediante microscopía electrónica de transmisión corrobora la presencia mayoritaria de nanopartículas de plata con un tamaño de partícula inferior a los 2 nm, existiendo también nanopartículas con un tamaño comprendido entre los 6 – 8 nm. En la figura 17 podemos ver una fotografía tomada por el TEM donde se puede apreciar el pequeño tamaño de las partículas.

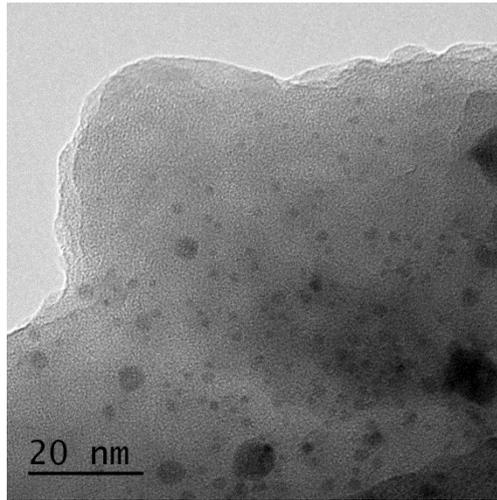


Figura 17. Micrografía electrónica de transmisión (TEM) del vidrio G3 con nanopartículas de plata.

3.1.2. VIDRIOS CON NANOPARTÍCULAS DE CU

Se realizó una caracterización de las muestras vítreas obtenidas mediante difracción de rayos X. En la figura 18 se muestran los difractogramas obtenidos. En las muestras preparadas con el vidrio G1, tanto las sinterizadas a 700 como a 750 °C, se identifica la presencia del cobre metálico [2θ : 43.416°, 50.448° (PDF 89-2838)].

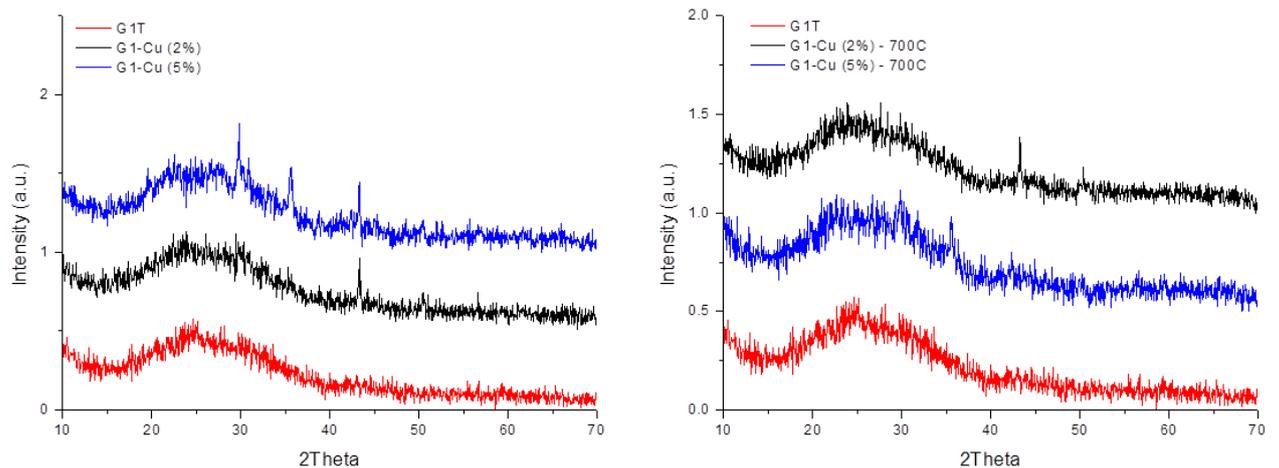


Figura 18. Difractogramas de los vidrios G1 con nanopartículas de cobre.

De forma similar a los vidrios con nanopartículas de plata, se realizó la caracterización por microscopía electrónica de transmisión de las muestras con mayor contenido en cobre ya que de existir aglomeraciones serían más notorias en estas muestras. En la

figura 19 se muestran las micrografías obtenidas para el vidrio G1 con nanopartículas de cobre después de ser sinterizados a diferentes temperaturas. En ambos casos se obtuvo una distribución homogénea de nanopartículas de cobre de tamaño inferior a los 3 nm homogéneamente distribuidas en la matriz vítrea. Al igual que sucedió con la plata también existen de forma minoritaria nanopartículas de mayor tamaño (~ 50 nm).

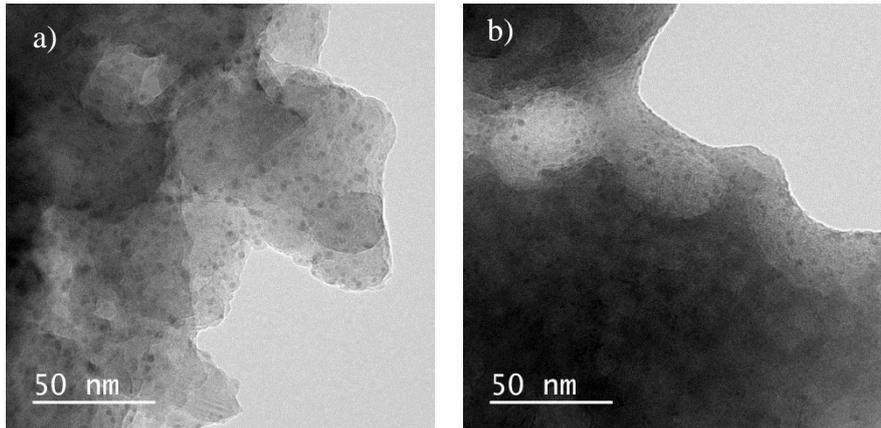


Figura 19. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G1 con nanopartículas de cobre (5%): a) sinterizado a 700°C, b) sinterizado a 750°C.

En el caso de las muestras obtenidas con el vidrio G3, la identificación de los picos correspondientes al cobre metálico se dificulta debido a que la posición de los picos característicos del cobre metálico coincide con los picos correspondientes a los de las fases cristalinas obtenidas tras la desvitricación del vidrio G3. Aun así se puede ver en la muestra de mayor contenido en cobre (5%) dos picos más intensos en las posiciones 43.4° y 50.4° (figura 20), atribuible al cobre metálico.

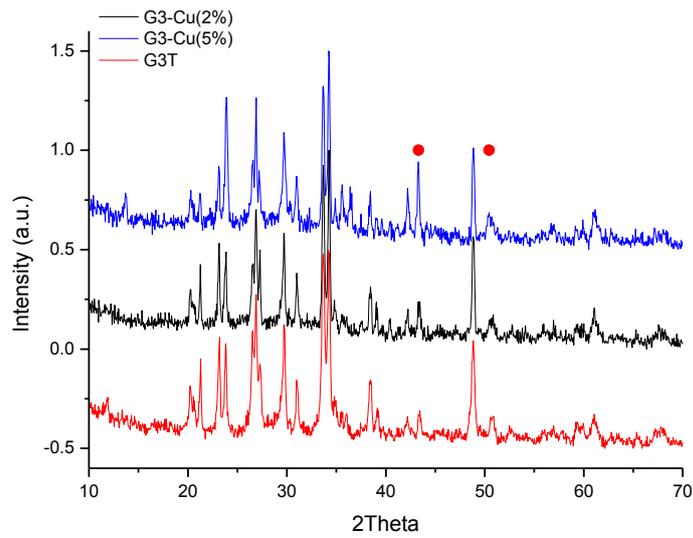


Figura 20. Difractogramas de los vidrios G3 con nanopartículas de cobre.

La caracterización llevada a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión revela la presencia de nanopartículas de tamaño inferior a los 2 nm como se aprecia en la figura 21

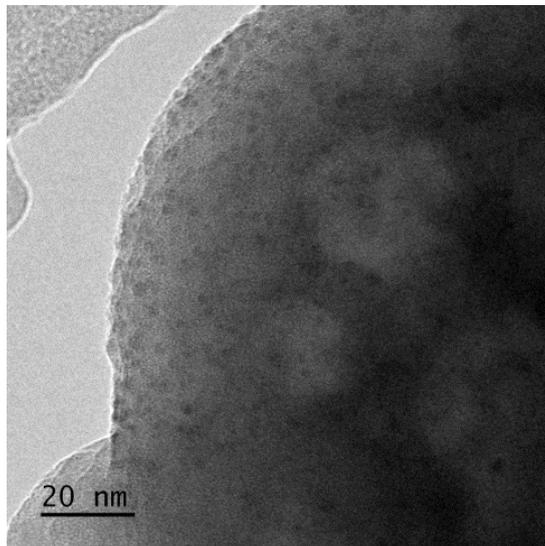


Figura 21. Micrografía electrónica de transmisión (TEM) del vidrio G3 con nanopartículas de cobre.

3.1.3. VIDRIOS CON NANOPARTÍCULAS DE Zn

En la figura 22 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de vidrio G1 después de haberlas sinterizado a diferentes temperaturas. En todas las muestras, tanto las sinterizadas a 700 como a 750 °C, se identifican picos característicos del ZnO (PDF 75-1533)

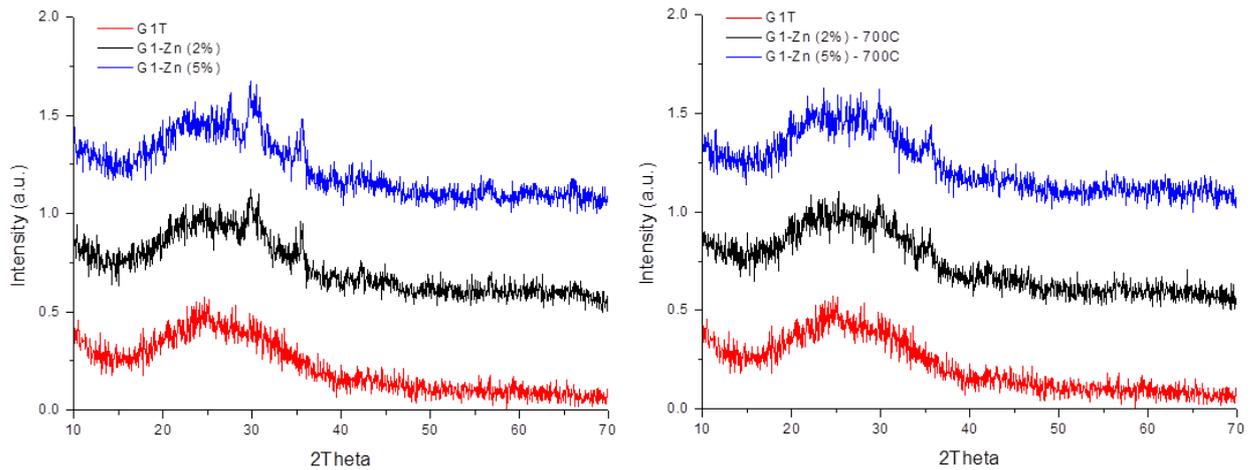


Figura 22. Difractogramas de los vidrios G1 con nanopartículas de zinc.

La caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión (figura 23) revela la ausencia de nanopartículas metálicas. La sinterización fue llevada a cabo en atmósfera de aire, de tal forma que se ve favorecida la oxidación del zinc. Los resultados apuntan a que el ZnO formado se incorpora a la estructura del vidrio.

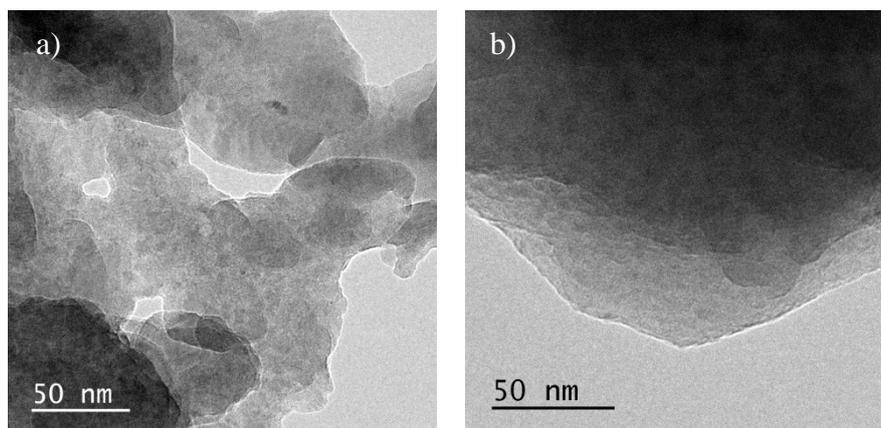


Figura 23. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G1 con nanopartículas de zinc (5%): a) sinterizado a 700°C, b) sinterizado a 750°C.

En el caso del vidrio G3 sucede lo mismo que en las muestras del vidrio G1, se identifica la presencia de ZnO en la muestra de mayor contenido (5%). Se observan picos intensos en las posiciones 30.8° y 35.3° (figura 24) atribuibles al ZnO (PDF 75-1533).

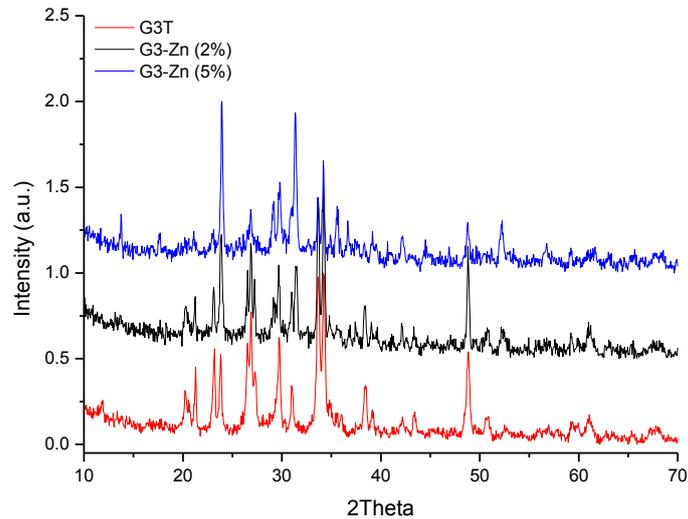


Figura 24. Difractogramas de los vidrios G3 con nanopartículas de zinc.

Por el contrario de lo que sucedía con las muestras vítreas obtenidas con el vidrio G1, en el caso de la muestra del vidrio G3 con mayor contenido (5%) se observan minoritariamente nanopartículas de tamaño inferior a 2 nm (figura 25 derecha) siendo predominante una fase vitrocristalina (figura 25 izquierda).

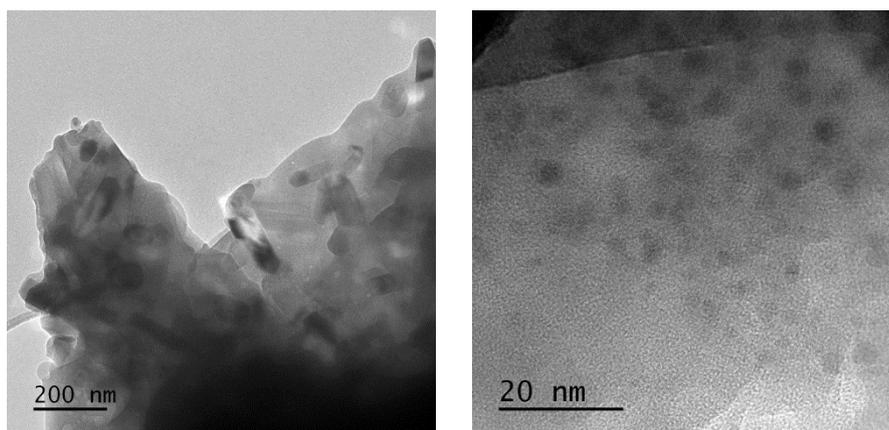


Figura 25. Micrografías electrónicas de transmisión (TEM) del vidrio G3 con nanopartículas de zinc.

3.1.4. VIDRIOS CON NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4

En la figura 26 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G1 tratado térmicamente a 700 °C (línea roja) y a las muestras con 2% (línea negra) y 5% (línea azul). No se detectan picos de difracción más allá del ruido en la muestra del 5%, dado que son concentraciones que se encuentran en el límite de detección de la técnica y se trata de nanopartículas con lo que los picos de difracción están muy ensanchados. Finalmente, el difractograma de la muestra del 5% de Fe presenta picos de difracción compatibles con magnetita.

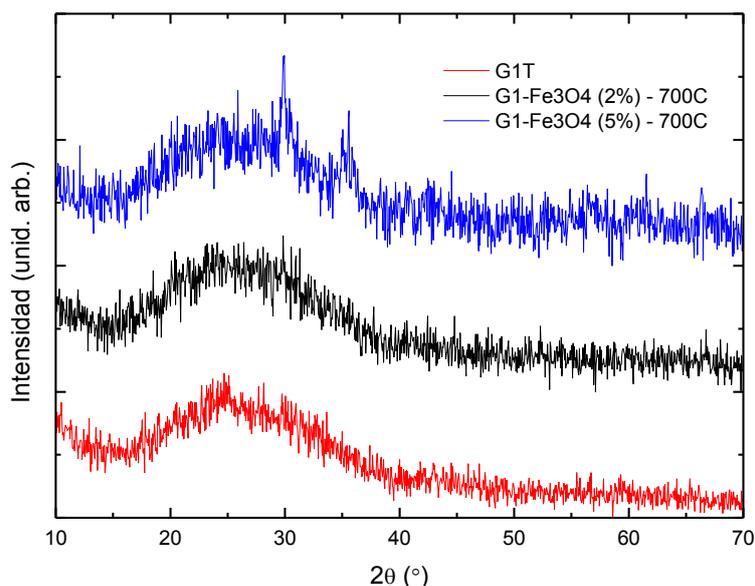


Figura 26. Difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G1 tratado térmicamente a 700°C y a los composites con 2 y 5% de Fe.

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión en las muestras con 5% de Fe, dado que en caso de existir aglomeración, sería más fácil de detectar en esta concentración. En la figura 27a se muestra una imagen representativa de esta composición en la que se pueden observar nanopartículas perfectamente dispersas con tamaños comprendidos entre 5 y 20 nm. Cuando se toma el patrón de difracción (figura 27b) correspondiente a la imagen anterior, se observa que existe un fondo brillante correspondiente a la matriz amorfa y una serie de puntos dispuestos sobre anillos, correspondientes a las nanopartículas de Fe. Las distancias en el espacio recíproco indican que se trata de nanopartículas de magnetita.

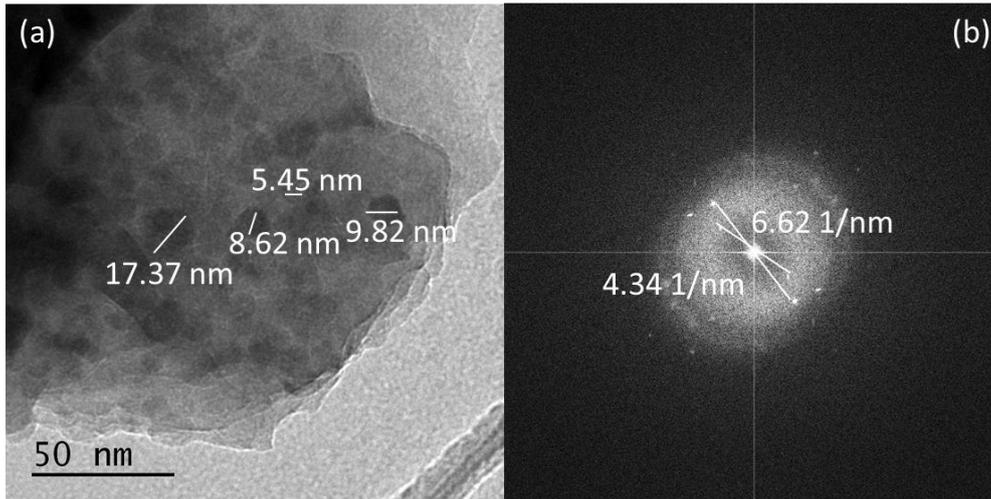


Figura 27. Imagen de TEM mostrando las nanopartículas de Fe_3O_4 (a) y patrón de difracción (b)

Cuando se incrementa la temperatura de sinterización del vidrio a $750\text{ }^\circ\text{C}$, se observa que los picos de difracción (figura 28) están mejor definidos (menor anchura a media altura) e, incluso, es posible observar los picos más intensos en la muestra del 2%.

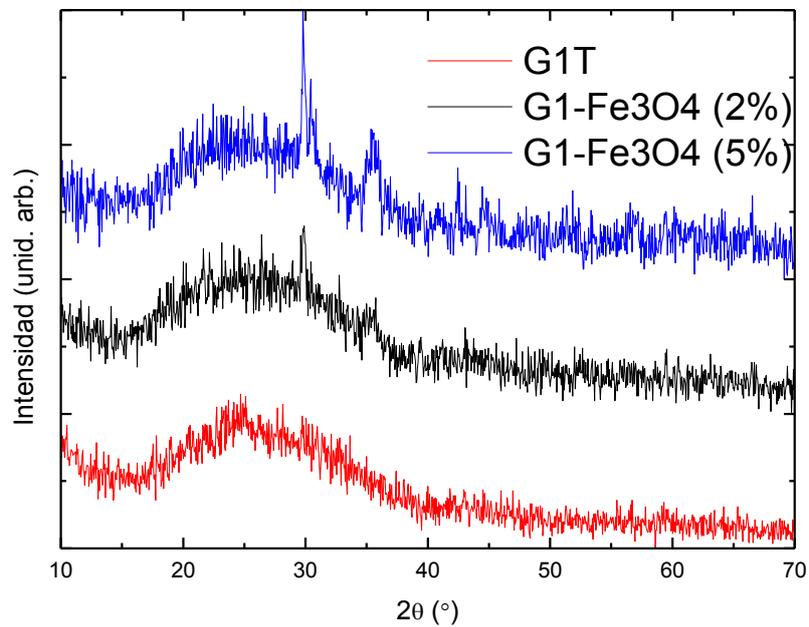


Figura 28. Difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G1 tratado térmicamente a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y a los composites con 2 y 5% de Fe.

El análisis de TEM (figura 29a) muestra que en estas condiciones de sinterización tampoco se produce aglomeración de las nanopartículas, que presentan unos tamaños muy similares a los de las nanopartículas de la muestra sinterizada a 700 °C. No se han observado nanopartículas con tamaños superiores a 20 nm en las imágenes realizadas. Esto confirma que la reducción de la anchura de los picos de difracción se debe al aumento de la cristalinidad. El patrón de difracción (figura 29b) también muestra unos anillos y puntos de difracción mejor definidos que en la muestra sinterizada a 700 °C.

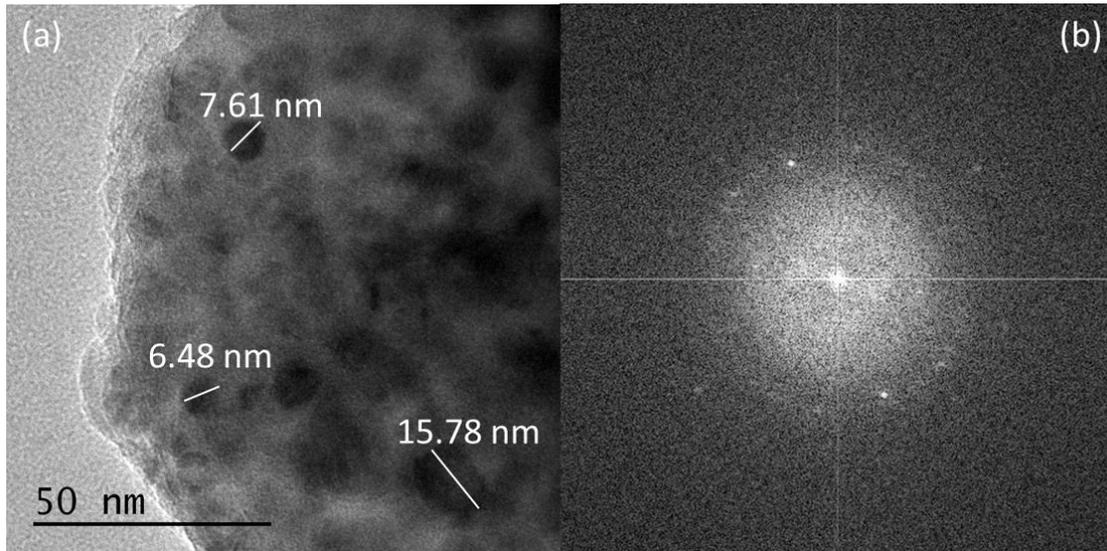


Figura 29. Imagen de TEM mostrando las nanopartículas de Fe (a) y patrón de difracción (b)

Como en el caso anterior, se prepararon dos composiciones (2 y 5% de Fe) con el vidrio G3 que se trató térmicamente a 750 °C. Los diagramas de difracción de rayos X (figura 30) muestran principalmente los picos de difracción correspondientes a la matriz vitrocrystalina. Únicamente en la muestra con 5% de contenido en Fe es posible observar unos hombros a 30 y 35°, compatibles con la presencia de magnetita como en el vidrio G1 estudiado anteriormente.

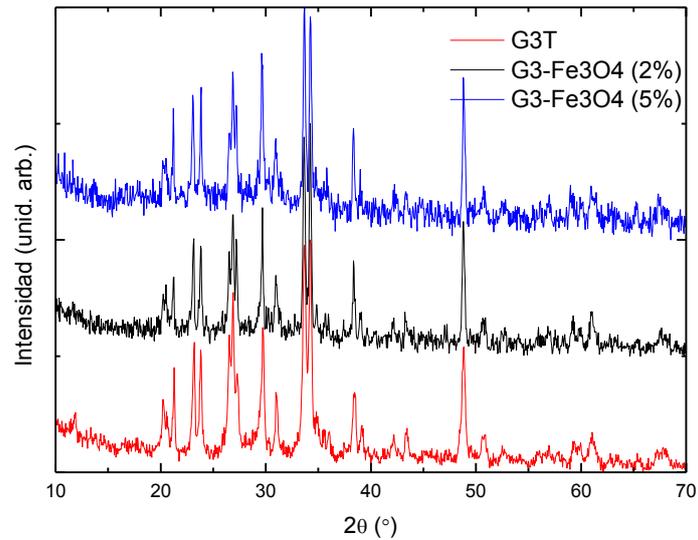


Figura 30. *Difractogramas de rayos X correspondientes al vidrio G3 tratado térmicamente a 750°C y a los composites con 2 y 5% de Fe.*

Las imágenes de TEM (figura 31) revelan unas diferencias notables entre el composite de matriz G3 y los anteriores con la matriz G1. En primer lugar, la figura 31a muestra que la matriz es cristalina, como se espera de los resultados de DRX. Además, se muestra en la figura 31b que el tamaño de las nanopartículas, típicamente inferior a 2 nm, es muy inferior a los obtenidos con el vidrio G1. De nuevo, se observa que las nanopartículas están perfectamente dispersas.

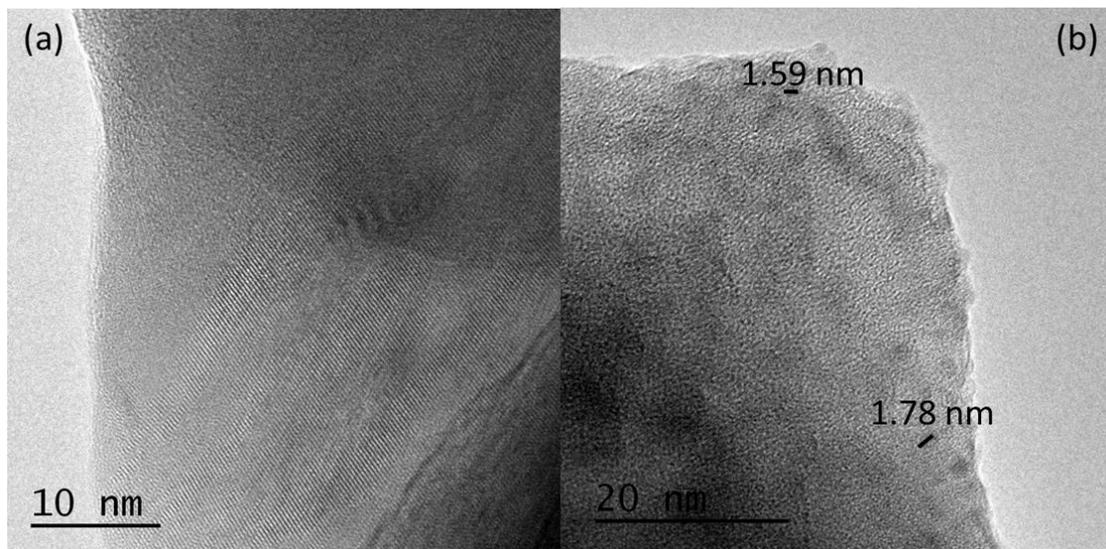


Figura 31. *Imagen de TEM mostrando la cristalinidad de la matriz (a) y las nanopartículas de Fe (b)*

Funcionalidad

Se han medido los ciclos de histéresis de las muestras con el 5% de Fe (figura 32), ya que es en esta composición en la que resulta más sencillo determinar si se ha logrado dotar de una funcionalidad nueva a los vidrios. Efectivamente, se observa que los composites en los que el vidrio matriz es el G1 presentan un ciclo de histéresis con un campo coercitivo y remanencia próximos a cero, no siendo posible saturarlos a campos tan elevados como 8000 Oe. Estos datos indican que el composite obtenido es superparamagnético. Este resultado es esperable, ya que de acuerdo a Galindo et al. [7] la magnetita presenta superparamagnetismo cuando el tamaño de partícula es inferior a 25 nm, lo que está de acuerdo con las imágenes de TEM. El composite de matriz G3 también presenta un comportamiento superparamagnético, con campo coercitivo y remanencia próximos a cero, lo que es esperable debido a que su tamaño de partícula es aún menor que el de los composites de matriz G1. La mayor diferencia que se observa con el composite de matriz G3 es el valor absoluto de la imanación a 8000 Oe, un orden de magnitud inferior a los composites de matriz G1. Esto se debe, principalmente, a que el tamaño de partícula es muy inferior en el composite de matriz G3. Se observa que el ciclo de histéresis del composite con vidrio G3 se encuentra muy lejos de la saturación en comparación con los composites de vidrio G1. No se debe descartar que parte del Fe se haya disuelto en la matriz vitrocristalina. [7,8]

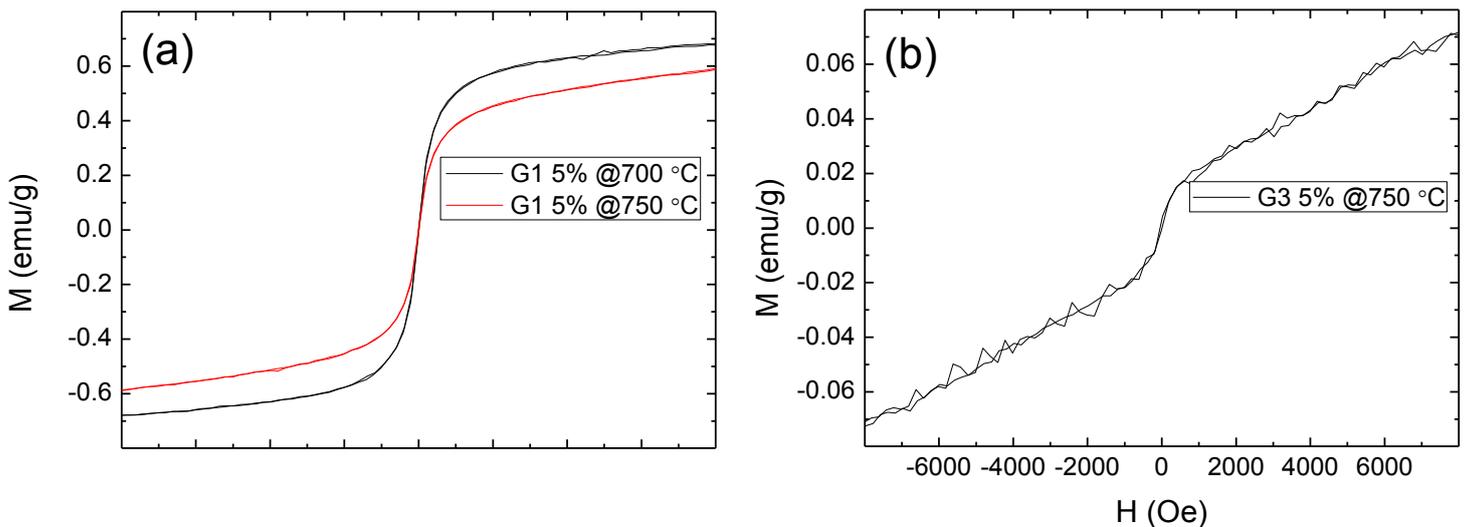


Figura 32. Ciclos de histéresis correspondientes a los composites con vidrio G1 (a) y G3 (b) y 5% de Fe.

3.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD BIOCIDA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS

Al no observarse diferencias significativas en cuanto al tamaño de las nanopartículas, a la vista de los resultados obtenidos tras la caracterización de los vidrios de la serie G1, se optó por realizar los ensayos biocidas sólo con los sinterizados a 750 °C. En todos los casos la concentración del vidrio con partículas metálicas en el cultivo fue de 15 mg/mL .

Las primeras pruebas realizadas con el vidrio G1 con plata, cobre o ZnO, no mostraron signos de actividad bactericida. Esto podría atribuirse al bajo contenido del metal en el vidrio y consecuentemente en el cultivo, de tal forma que podría suceder que la cantidad de metal en el cultivo está por debajo de la concentración mínima bactericida. Se decidió repetir el ensayo utilizando una mayor concentración de vidrio en el cultivo (30 mg/mL). En este caso se sigue sin observar actividad biocida para el vidrio G1 con cobre y ZnO, pero sin embargo en el caso de la plata se produjo una reducción del número de colonias del 99.99999 % (logaritmo de reducción=7). En el caso del cobre puede estar sucediendo que la concentración liberada al medio no sea la suficiente para que se observe actividad antimicrobiana. Se requieren un estudio más detallado para determinar cuál sería la concentración mínima bactericida. En caso del ZnO, al estar este formando parte de la estructura del vidrio su actividad se ve limitada. Se requiere un estudio más detallado de cómo tiene lugar la degradación de este nuevo vidrio. Ambos aspectos, tanto en el caso del cobre como el del ZnO, quedan pendientes para un futuro trabajo.

En el caso de las muestras vitrocristalinas del vidrio G3, la presencia de partículas metálicas no afecta a la capacidad bactericida de las muestras, presentan logaritmos de reducción superiores a 3 (reducción del más del 99.9 %) a las 48 horas. Se evaluó también la capacidad bactericida de los vidrios preparados con sepiolita sin nanopartículas metálicas, con un porcentaje en sepiolita similar al usado para preparar los vidrios con nanopartículas. En todos los casos el porcentaje de reducción a las 48 horas es superior al 99.9 % [9]

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES.

Del presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones

- Se ha demostrado que el procedimiento seguido permite la obtención de compuestos nanoestructurados de matriz vítrea. Esta ruta puede ser fácilmente transferible a nivel industrial.
- Se han funcionalizado vidrios con nanopartículas de Ag, Cu, Fe₃O₄ evitando la formación de aglomerados. El tamaño máximo de las nanopartículas en ningún caso ha superado los 50 nm.
- En el caso de los compuestos vidrios-sepiolita-Zn, se produce la oxidación del metal debido a las condiciones oxidantes en las que se llevó a cabo el tratamiento, incorporándose a la estructura del vidrio.
- Se ha dotado de capacidad bactericida a un vidrio que carecía de ella al incorporarle nanopartículas de plata. En el caso del vidrio biocida se mantienen sus características demostrándose que la incorporación de diferentes nanopartículas no afecta a su actividad bactericida.
- Finalmente se ha probado que la incorporación de nanopartículas de Fe₃O₄ dota de carácter superparamagnético al vidrio.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

- 1- Cao, G. Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, properties & applications. Imperial College Press. England. 2004.
- 2- L. Esteban. Actividad Biocida de Vidrios Sodocálcicos que Contienen Nanopartículas de Plata o Cobre. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2012.
- 3- A. Esteban. Obtención de Nanopartículas Metálicas Soportadas o Embebidas en Matrices Oxídicas: Alúmina – Sepiolita. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2007.
- 4- R. Pina. Obtención de Nanopartículas Oxídicas, Metálicas y Aleaciones en Sistemas Jerárquicos en Base Sepiolita para Aplicaciones Multifuncionales. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2011.
- 5- MJ Pascual, L. Pascual, A. Duran. Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. Phys. Chem. Glasses 2001;42(1):61-66
- 6- M. Faraldos, C. Goberna. Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2002.
- 7- Galindo, R. B.; Guerrero, R. S. ; Fernandez, O.S.R. ; Cerda, L.A.G. y Aquino, J. M. 2004. Preparation of magnetic latexes using styrene monomer. Journal of Alloys and Compounds, 369: 87-89.
- 8- C. Pecharromán. A Esteban-Cubillo, I Montero, JS Moya et al. Monodisperse and corrosión-resistant metallic nanoparticles embedded into sepiolite particles for optical and magnetic applications. J. Am. Ceram. Soc. 2006;89(10):3043-3049.
- 9- C. Marambio-Jones, E. Hoek. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the enviroment. J. Nanopart. Res. 20120;12(5):1531-1551