



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

**MODELACIÓN, SIMULACIÓN Y OBTENCIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE PLATA MEDIANTE FOTO-REDUCCION**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO EN MATERIALES**

PRESENTA

MARÍA DE LOS ANGELES DE LA CRUZ GARCÍA

ASESOR

DR. MARCO ANTONIO MORALES SÁNCHEZ

CO-ASESOR

DR. EFRAÍN RUBIO ROSAS

MAYO DEL 2016



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/1009/2015
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. MARÍA DE LOS ÁNGELES DE LA CRUZ GARCÍA
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

“MODELACIÓN, SIMULACIÓN Y OBTENCIÓN DE NANOPARTICULAS DE PLATA POR FOTO-REDUCCIÓN”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

| | |
|-------------------|-------------------------------|
| CAPÍTULO 1 | ANTECEDENTES |
| CAPÍTULO 2 | METODOLOGÍA |
| CAPÍTULO 3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN |

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: Dr. Marco Antonio Morales Sánchez
Co-Director: Dr. Efraín Rubio Rosas

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

A T E N T A M E N T E

“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., 02 de septiembre del 2015

Tita Vázquez E. de los Monteros
**M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA**



C.c.p Director der Tesis: Dr. Marco Antonio Morales Sánchez
Co-Director: Efraín Rubio Rosas
Minutario Facultad de Ingeniería Química

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Resumen

Nanopartículas de plata (AgNPs), fueron sintetizadas mediante foto-reducción a partir de nitrato de plata AgNO_3 y agua destilada H_2O , preparándose dos soluciones 0.01M (S1) y 0.1M (S2), siendo irradiadas a una longitud de onda de 254nm a tiempos de exposición de 80 minutos en ambos casos, adicionalmente se sintetizaron en un medio H_2O -PVP (S₃). Los resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) mostraron la obtención de morfologías cubicas (S1), tetraédrica piramidal (S2) con un tamaño de partícula aproximadamente de 0.416 μm y 0.688 μm respectivamente y por microscopia de transmisión electrónica (TEM) morfología hexagonal con un tamaño aproximado de 1.17nm. Debido a la variación morfológica, se propone un mecanismo de foto-reacción, estudiado por simulación molecular, donde se empleó el software Gaussian 98 y métodos AB INITIO involucrando el método Hartree Fock con el cual, se puede concluir la formación de NO_2^- como resultando de la oxidación y Ag^0 como resultado de la reducción. Así mismo, para entender el mecanismo de nucleación fueron obtenidas ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales lineales, para las concentraciones de iones de plata y nitrato, mientras que el mecanismo de crecimiento es explicado utilizando un modelo de grano grueso, expresado por la ecuación de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo (TDGL) obteniéndose por simulación computacional en dos dimensiones, la morfología cubica y hexagonal, ajustando los parámetros de control tales como temperatura, potencial químico y movilidad del sistema.

Contenido

| | |
|--|----|
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 10 |
| OBJETIVO GENERAL | 12 |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 12 |
| HIPÓTESIS..... | 13 |
| JUSTIFICACIÓN..... | 14 |
| Capitulo 1 Antecedentes..... | 15 |
| 1.1 Introducción | 16 |
| 1.2 Síntesis mediante Foto-reducción | 18 |
| 1.3 Reacciones de Oxidación-Reducción | 19 |
| 1.3.1 Números de Oxidación..... | 19 |
| 1.4 Química Computacional..... | 21 |
| 1.5 Dinámica no lineal (DLN)..... | 23 |
| 1.5.1 Sistemas fuera de equilibrio | 23 |
| 1.5.2 Soluciones de la ecuación de Ginzburg-Landau | 25 |
| 1.6 Aplicaciones de nanopartículas de plata (AgNPs) | 28 |
| Capitulo 2 Metodología..... | 29 |
| 2.1 Materiales y métodos | 30 |
| 2.2 Arreglo experimental de síntesis de AgNPs..... | 31 |
| 2.3 Caracterización de AgNPs..... | 32 |
| 2.4 Simulación Molecular: Orbitales HOMO y LUMO..... | 33 |
| 2.5 Ecuación de Ginzburg-Landau y transformada rápida de Fourier | 35 |
| 2.6 AgNPs como agente antimicrobiano | 39 |
| Capitulo 3 Resultados y Discusiones | 43 |
| 3.1 Comportamiento del pH y T en la síntesis..... | 44 |
| 3.2 Difracción de rayos x (XRD) | 46 |
| 3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 47 |
| 3.4 Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM) | 49 |
| 3.5 Composición Química Elemental (EDS)..... | 50 |
| 3.6 Espectroscopia UV-VIS | 51 |
| 3.7 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR) | 53 |

| | |
|---|----|
| 3.8 Mecanismo de Reacción. | 54 |
| 3.9 Energía de orbitales moleculares (HOMO y LUMO)..... | 55 |
| 3.10 Modelo matemático | 57 |
| 3.11 Sistema fuera de equilibrio | 63 |
| 3.13 AgNPs como agente antimicrobiano | 73 |
| Capítulo 4 Conclusiones..... | 75 |
| Conclusiones | 76 |
| BLIBLIOGRAFIA..... | 79 |

Índice de figuras

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Oxidación de Calcio metálico | 15 |
| Figura 2. Diagrama de bifurcación de las posibles soluciones de la ecuación de Ginzburg Landau | 23 |
| Figura 3. Arreglo experimental de la síntesis de AgNPs | 27 |
| Figura 4. Mecanismo de fotorreducción para la formación de Ag ⁰ | 29 |
| Figura 5. Metodología para la incorporación de AgNPs en el sistema Epoxi | 35 |
| Figura 6. Probetas del sistema Epoxi-AgNPs | 36 |
| Figura 7. Esterilización de probetas | 37 |
| Figura 8. Prueba de evaluación antimicrobiana | 37 |
| Figura 9. Comportamiento del pH y T | 40 |
| Figura 10. Comportamiento de la temperatura del agua durante la síntesis | 40 |
| Figura 11. Ajuste polinomial de T para S ₁ y S ₂ | 40 |
| Figura 12. Patrones de difracción S ₁ , S ₂ y S ₃ | 41 |
| Figura 13. Micrografía de la muestra S ₁ | 42 |
| Figura 14. Micrografía de la muestra S ₂ | 42 |
| Figura 15. Micrografía de la muestra S ₃ | 43 |
| Figura 16. Espectros UV-VIS para S ₁ , S ₂ y S ₃ | 45 |
| Figura 17. Espectros de FT-IR a diferentes tiempos | 46 |
| Figura 18. Mecanismo de reacción para la obtención de Ag ⁰ | 47 |
| Figura 19. Mecanismo de reacción con cambio de variable | 49 |
| Figura 20. Comportamiento de las [x] e [y] en equilibrio | 54 |
| Figura 21. Comportamiento de las [x] e [y] fuera de equilibrio | 59 |
| Figura 22. Relación de dispersión $\lambda=k_1-D_xk^2$ | 61 |
| Figura 23. Nucleación de Ag ⁰ sin fluctuaciones térmicas | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 24. Nucleación de Ag^0 con fluctuaciones térmicas | 64 |
| Figura 25. Solución de la ecuación de Ginzburg-Landau (formación de pentágonos y pseudo-cubos) | 65 |
| Figura 26. Cultivo de bacteria <i>E. Coli</i> en medio M.H. | 66 |
| Figura 25. Exposición de probetas Resina-AgNPs en bacteria <i>E. Coli</i> . | 66 |

Índice de tabla

| | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1. Descripción de las muestras | 26 |
| Tabla 2. Descripción de moléculas simuladas | 29 |
| Tabla 3. Soluciones de resina DER-331 y plata | 36 |
| Tabla 4. Composición química elemental | 44 |
| Tabla 5. Valores de cálculos computacionales | 48 |
| Tabla 6. Concentraciones iniciales para el sistema en equilibrio | 50 |
| Tabla 7. Datos experimentales para S_1 fuera del equilibrio | 64 |
| Tabla 8. Datos experimentales para S_2 fuera del equilibrio | 64 |

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La nanociencia es parte de una ciencia, especialmente de la física, la química y la biología, que estudia los fenómenos observados en estructuras y sistemas extremadamente pequeños medibles en nanómetros (10^{-9} m). Para que algo sea considerado como “nanopartículas”, los clúster de átomos que lo forman tienen que tener un tamaño de 1-100nm [1].

Los nano-materiales pueden ser producidos de diferentes materiales y de formas diversas tales como esferas, tubos, alambres, prismas, entre otras, las nanopartículas inorgánicas poseen propiedades diferentes significativamente de aquellas presentes a mayor escala, dichas propiedades están fuertemente relacionadas con el tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura de la partícula [2], presentando diferentes propiedades según el tipo de morfología adquirida de acuerdo a las condiciones de síntesis.

La obtención de nanopartículas de plata (AgNPs) se puede realizar mediante foto-reducción. Sin embargo la morfología de AgNPs varía según el control de parámetros como temperatura, pH, concentración de la sal precursora, y tiempo de irradiación [3]. La variación de morfología con lleva a un cambio abrupto a las propiedades de AgNPs. Por ello, es importante entender cuáles son las variables y parámetros que fijan el tipo de morfología y a la vez dan paso a la difusión, nucleación y crecimiento de AgNPs.

La modelación y simulación computacional es esencial para la integración entre las escalas atómicas y molecular, típicas de la nanociencia. El apoyo a la

investigación y desarrollo de este campo es por tanto fundamental para el desarrollo de las aplicaciones industriales basadas en la nanociencia.

En el presente trabajo se realizó una investigación que estudia los diversos mecanismos físicos y químicos involucrados en la técnica de síntesis por foto-reducción utilizando AgNO_3 , H_2O y PVP (polyvinil pirrolidona), para la obtención de AgNPs haciendo uso de teorías de grano grueso (coarsening) y simulación computacional.

OBJETIVO GENERAL

Modelar el mecanismo de nucleación y crecimiento de AgNPs a partir de la síntesis por foto-reducción.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar el proceso de síntesis de AgNPs por foto-reducción.
- Definir cuál es el método de simulación computacional más adecuado para modelar interacciones moleculares en el proceso de síntesis.
- Utilizar métodos de simulación computacional para validar el mecanismo de Foto-reacción.
- Obtener el valor de parámetros importantes en la síntesis, en forma teórica.
- Comparar la simulación de los mecanismos de nucleación y crecimiento que dan origen a morfologías obtenidas de la parte experimental.
- Caracterizar las AgNPs por las técnicas de caracterización DRX, SEM, FT-IR y absorción UV-VIS.
- Medir propiedades antimicrobianas de nanopartículas de plata (AgNPs) presencia de E. coli.

HIPÓTESIS

Es posible a través de un modelo matemático (teoría Ginzburg-Landau con parámetros de orden local no conservados) simular la morfología de nanopartículas de plata que implica un proceso de nucleación (generación de morfología) y crecimiento (coarsening).

JUSTIFICACIÓN

Las aplicaciones de AgNPs se deben a sus propiedades que dependen del control de morfología tales como cubos, prismas, discos planos, barras y alambres.

Por ello es necesario conocer la relación morfología-método de síntesis, para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. Esto daría como resultado ahorro de recursos económicos y tiempo, así mismo el interés de ocupar la foto-reducción como ruta de síntesis es porque a diferencia de un método que incluya reducción química es una ruta económica, amigable con el medio ambiente y disminuye el tiempo de síntesis.

Capítulo 1

Antecedentes

“Cuando el futuro de la nanotecnología nos alcance”

1.1 Introducción

En los últimos años la síntesis por foto-reducción ha sido empleada para la obtención de nanopartículas de plata. Jones P. M (2007) ha reportado morfologías de nano-placas triangulares de plata producidas en solución mixta de AgNO_3 , etanol y PVP siendo inherentemente estables en solución. En este proceso el aumento de iones de plata tras la iluminación UV genera burbujas de gas de oxígeno siendo el resultado directo de la finalización del ciclo foto catalítico [2].

Peiró A. (2003) menciona que los factores que influyen en el crecimiento foto-inducido de nanoclústers de plata dependen de la disponibilidad y la velocidad de difusión de electrones en el clúster creciente, y como las agrupaciones crecen a partir de un punto de nucleación discreta [4].

Por otra parte en los últimos 20 años, las técnicas fundamentales de teoría, modelado y simulación han sufrido una revolución comparable a la de los avances tecnológicos y experimentales que han dado lugar al desarrollo de la nanociencia. Durante este periodo, hemos visto el avance espectacular de los algoritmos de cálculo de estructura electrónica basados en el funcional de la densidad, dinámica molecular “ab-initio”, métodos Monte Carlo clásicos y cuánticos, métodos de “meso-escala” en materia blanda (soft matter), algoritmos ultrarrápidos de multipolos y muestreo múltiple (multipole, multigrid). La combinación de estos métodos teóricos con la creciente potencia de cálculo de los nuevos ordenadores ha hecho posible la simulación de sistemas con millones de grados de libertad.

Podríamos distinguir tres grandes áreas de trabajo donde se pueden identificar tanto los avances como retos fundamentales con los que se enfrenta la teoría, modelado y simulación en nanociencia: [5]

1. Las unidades estructurales más básicas. Nanotubos, nano-hilos, puntos cuánticos, agregados atómicos y moleculares, nanopartículas etc.

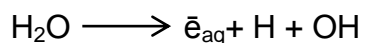
El estudio de estos sistemas básicos, accesible con los métodos actuales, tendrá (tiene) un impacto inmediato tecnológico en distintas áreas:

- Transporte en nano-estructuras: Dispositivos electrónicos
 - Propiedades ópticas a escala manométricas: Dispositivos opto-electrónicos
 - Interfaces entre materia “dura” y “blanda” (biosensores).
2. Nano-estructuras complejas, nano-interfaces y nano-intercaras.
 3. Ensamblado y crecimiento de nano-estructuras.

1.2 Síntesis mediante Foto-reducción

En los últimos años, se ha estudiado un nuevo método de síntesis aplicado a nano-estructuras conocido como foto-reducción. Este método tiene la ventaja sobre el método de reducción química, debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, produciendo nanopartículas de alta pureza [6].

La foto-reducción en solución se emplea frecuentemente para sintetizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos. En agua, bajo la acción de la luz, se forman las siguientes especies activas:



El proceso de foto-reducción consiste en la alteración fotoquímica de una especie química como resultado de la absorción inicial de la irradiación UV por otra especie química conocida como foto-sensibilizador. La energía no se almacena, sino que la reacción se acelera gracias a un proceso operado por fotones. Así mismo el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, por lo que es necesaria la presencia de ambos tipos de especies, oxidantes y reductora [7].

1.3 Reacciones de Oxidación-Reducción

Las reacciones de oxidación- reducción (redox) consisten en el intercambio de electrones entre los reactivos (ver figura 1).

Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más positiva (es decir, cuando ha perdido electrones), decimos que se oxida. El termino oxidación se utiliza por que las primeras reacciones de este tipo en ser estudiadas a fondo, fueron reacciones con oxígeno. Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más negativa (ha ganado electrones), decimos que se ha reducido.



Fig.1 Oxidación de calcio metálico. La oxidación involucra la transferencia de electrones del metal al O_2 , para finalmente dar lugar a la formación de CaO

1.3.1 Números de Oxidación

El concepto de números de oxidación (también conocidos como estados de oxidación) fue introducido para contabilizar los electrones perdidos (oxidación) o ganados (reducción) de una sustancia.

A cada átomo de una molécula neutra o de una especie con carga se le asigna un número de oxidación que es la carga real para un ion monoatómico, suponiendo que los electrones son mantenidos completamente por un átomo o el

otro. Los números de oxidación de ciertos átomos cambian en una reacción de oxidación-reducción.

Para asignar los números de oxidación se utilizan las siguientes reglas [5]:

1. Para un átomo en su forma elemental, el número de oxidación siempre es cero.
2. Para cualquier ion monoatómico, el número de oxidación es igual a la carga del ion.
3. Los no metales generalmente tienen números de oxidación negativos, aunque algunas veces pueden ser negativos.
 - a) El número de oxidación del oxígeno normalmente es -2, tanto en compuestos iónicos como moleculares. La principal excepción se presenta con los compuestos llamados peróxidos, los cuales contienen el ion O_2^{-2} , lo que da a cada oxígeno un número de oxidación de -1.
 - b) El número de oxidación del hidrógeno por lo general es +1, cuando se une con los no metales y -1 cuando se une con metales.
 - c) El número de oxidación del flúor es -1 en todos los compuestos. Los demás halógenos tienen un número de oxidación de -1 en la mayoría de los compuestos binarios. Sin embargo cuando se combinan con oxígeno, como en los oxianiones, tienen estados de oxidación positivos.
4. La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro es cero. La suma de los números de oxidación de un ion poliatómico es igual a la carga del ion [3].

1.4 Química Computacional

Las características y propiedades tales como estructura molecular y energías de reacción pueden ser predichas con técnicas de química computacional.

La química computacional puede ser definida como la aplicación de principios matemáticos y teóricos para la solución de problemas químicos. La modelación molecular como un subconjunto de química computacional, se concentra sobre la predicción del comportamiento de moléculas individuales en un sistema químico [8].

Los tipos de predicciones posibles para moléculas y reacciones incluyen [9]:

- Calores de formación
- Energías de enlace y reacción
- Energías moleculares y estructuras
- Energías y transiciones de estados
- Vías de reacción, mecanismos y cinética
- Carga de distribución en moléculas
- Efectos sustituyentes
- Afinidades electrónicas y potenciales de ionización
- Frecuencias vibracionales (IR y Espectros Raman)
- Transiciones electrónicas (ESPECTRO UV-VIS)

Se han utilizado aproximaciones, teorías y modelación para la resolución de problemas químicos, entre las cuales se encuentran la Teoría del Funcional de Densidad y el método de Campo Auto-consistente de Hartree-Fock, siendo los más usados por su optimización en esfuerzos computacionales y su consideración

de efectos físicos que hagan más compatibles los modelos físicos, matemáticos con los resultados experimentales.

La Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en ingles), aplicado a sistemas electrónicos, es un procedimiento varacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Originalmente la DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born-Oppenheimer. La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, permitiendo calcular estados excitados.

El método Hartree-Fock calcula de forma aproximada las funciones de onda y las energías de átomos e iones. La teoría está basada en el modelo atómico de Bohr, donde la energía del estado atómico, para el átomo de Hidrogeno, depende del número cuántico principal n , para la solución de la ecuación de Schrödinger, el método introduce un potencial auto-consistente el cual considera que cada electrón se mueve en un potencial central creado por el resto de los electrones y permitiendo convertir los problemas multi-electrónicos en múltiples problemas mono-electrónicos [10].

1.5 Dinámica no lineal (DLN)

Una de las características fundamentales de la DNL es su carácter interdisciplinar y universal. Los métodos y las técnicas derivadas de la DNL son de aplicación en muchas disciplinas; en realidad, desde una cierta perspectiva que hace referencia a las causas, en el mismo término “Dinámica” se puede englobar todo aquello que cambia en el tiempo.

Cuando se produce una reacción química, por ejemplo, la concentración de los reactivos varía y es por ello por lo que tal reacción es susceptible de ser modelada como un proceso dinámico mediante la ley de acción de masas [11].

En la última década se han producido avances importantes debido al crecimiento científico continuo de la DNL en varias líneas como Química no lineal y sus comportamientos [12], reacciones oscilantes [13] y patrones espacio-temporales cuyo ejemplo es el modelo de Gray-Scott [14].

1.5.1 Sistemas fuera de equilibrio

Los procesos físicos fuera del equilibrio se caracterizan por diferentes tipos de propiedades que varían espacial y temporalmente. Propiedades que sin importar sus características específicas se repiten en forma similar en varios ámbitos de la naturaleza; a tales configuraciones de la materia se les nombrara patrones.

Los sistemas físicos dinámicos no lineales como los fluidos sometidos a intercambio de energía en forma de calor o rotaciones, exhiben secuencias de incremento de complejidad de patrones espacio-temporales. Algunos

experimentos que son ejemplos de formación de patrones en fluidos son la convección de Rayleigh-Bénard y los vórtices del flujo de Taylor [15].

Estos fenómenos con dinámica fuera de equilibrio, se pueden modelar mediante ecuaciones diferenciales. Más aun, en otro contexto ecuaciones similares describen el fenómeno de la superconductividad, la modelación de sistemas de reacción difusión y de medios excitables, así como la evolución de campos de resonadores ópticos no lineales. Muchos de ellos están expresados fenomenológicamente por la ecuación de *Ginzburg-Landau* (ecuación 1) cuya forma más simple, es la siguiente [16].

$$\tau_0 \frac{dA}{dt} = \varepsilon_0^2 \nabla^2 A + \epsilon A - g |A|^2 A \dots \dots \dots (ecuación 1)$$

Donde g, τ_0 son números reales, ε_0 , también es un número real y el responsable de la escala del termino difusivo, ϵ es el parámetro de control que determina el nivel de inestabilidad lineal del sistema, A representa la amplitud de los modos de oscilación de alguna observable física y es una cantidad que es compleja.

Esta ecuación, puede ser aplicada para explicar aspectos cuantitativos y cualitativos de los diagramas de bifurcaciones y la formación de patrones de sistemas de fluidos.

1.5.2 Soluciones de la ecuación de Ginzburg-Landau

Como se mencionó en la sección anterior el experimento de Rayleigh-Bénard es un ejemplo de formación de patrones en fluidos son la convección, el experimento consiste en encerrar un fluido en un recipiente rectangular a una temperatura constante T_2 , la parte superior del fluido se mantiene a una temperatura constante $T_1 < T_2$. El grosor de la capa de fluido es d .

El sistema está fuera de equilibrio, como consecuencia de someter al fluido a esta diferencia de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$. Cuando dicha diferencia de temperatura es pequeña, el fluido tiene un campo de velocidad nulo, campo que además no depende de las coordenadas horizontales (x, y) , sino depende de la coordenada vertical $z(T=T(z))$, bajo estas condiciones, se dice que el fluido se encuentra en estado *uniforme o de conducción*. El sistema entra en estado de *convección* cuando debido a la diferencia de temperatura ΔT . Aparece un fluido hidrodinámico. El fluido en su conjunto empezará a moverse hacia arriba y hacia abajo formando un patrón espacial. Ejemplo en forma de rollos.

Para fines de esta sección la ecuación 1 se le considerará con dependencia en x y t [17], tomando la forma de la ecuación 2.

$$\tau_0 \dot{A} = \varepsilon_0^2 \partial_x^2 A + \epsilon A - g|A|^2 \dots \dots \dots \text{ecuación 2}$$

Donde para el caso de la convección de Rayleigh-Bénard $A=A(x,t)$ es la amplitud de las modulaciones de la velocidad vertical en el plano medio desde $z=d/2$, y es la amplitud del flujo hidrodinámico cuya magnitud $V_z(x,z=d/2, t)$ está dada por una onda cuya propagación espacial es ascendente y otra onda con propagación descendente $(V_z(x,d/2, t) = A(x,t)\exp(iq_c x) + \text{c.c.})$ donde $2\pi/q_c$ es el

periodo de las modulaciones y q_c es el número de onda). T_0, ϵ_0 son constantes, $\epsilon = r - 1$ es el número de Rayleigh-Benard con ΔT_c la diferencia de las temperaturas críticas.

Para estudiar la transición de conducción a convección en forma de rollos con número de onda del sistema $q = q_c$, consideremos patrones dados por la amplitud $A = A_0 \exp i \Phi$ donde A_0 y Φ son dos constantes reales. Bajo estas condiciones y para este caso el término $\epsilon_0^2 \partial_x^2 A = 0$. Entonces, se obtiene que la ecuación Landau (ecuación 3) se transforma en:

$$\tau_0 \dot{A} = \epsilon A_0 - g A_0^3 \dots \dots \dots \text{ecuación 3}$$

Para el caso en el que $g > 0$ tenemos términos lineales estabilizantes, cuando $\dot{A} = 0$, entonces $\epsilon A_0 - g A_0^3 = 0$. De esto se sigue que A_0 tiene tres soluciones:

$A_0 = 0, A_0 = \pm \sqrt{\epsilon/g}$ de las cuales la primera está permitida para todo valor de ϵ pero para las últimas dos sólo están definidas para $\epsilon > 0$.

Graficando las soluciones de la ecuación de Landau para la amplitud como una función de ϵ , lo que se obtiene son dos curvas simétricas respecto al eje horizontal para $\epsilon > 0$, cuyo punto de unión se encuentra exactamente en el origen (bifurcación “tenedor”, (ver figura 2)). A dicha gráfica se le nombra como bifurcación perfecta supercrítica. Bifurcación supercrítica porque se separa en dos la solución cuando $\epsilon < 0$ y $\epsilon > 0$, y lo de perfecta se debe a que $A = 0$ es la solución para cualquier $\epsilon > 0$. La solución $A = 0$ es inestable para $\epsilon < 0$.

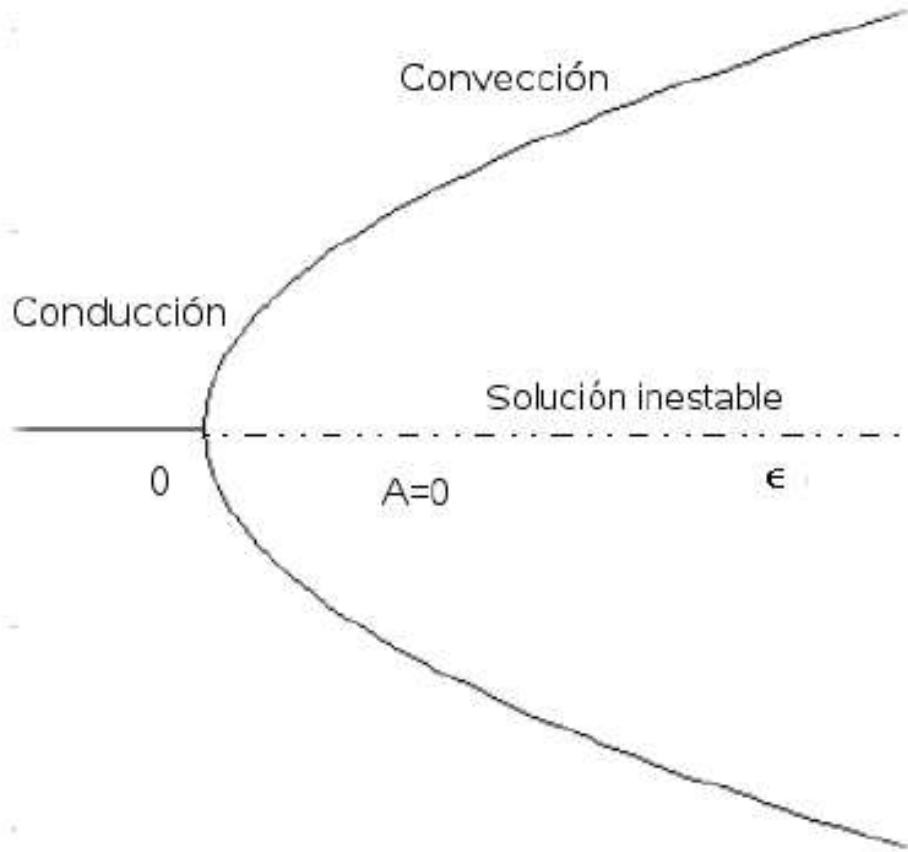


Fig. 2. Diagrama de bifurcación de las posibles soluciones de la ecuación de Ginzburg-Landau

1.6 Aplicaciones de nanopartículas de plata (AgNPs)

Los antimicrobianos son sustancias naturales o sintéticas, orgánicas o inorgánicas, que inhiben el crecimiento de los microorganismos (bacterias, hongos, levaduras, virus y/o protozoos). Su eficiencia depende de parámetros como su concentración, tipo de microorganismo y de sustrato además de temperatura, pH, humedad y niveles de oxígeno.

La plata es considerada un antimicrobiano, los iones de plata actúan interfiriendo en la permeabilidad gaseosa de los micro-organismos y una vez en el interior de la célula, alteran su sistema enzimático, inhibiendo su metabolismo y producción de energía y modificando su material genético, evitando el crecimiento y la reproductibilidad de micro-organismos [18].

En diversos estudios se ha observado las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de plata tanto en virus como en bacterias, se ha determinado que las nanopartículas de plata tienen efecto en bacterias como *Escherichia coli*, *Vibrio cholera* y *Pseudomonas aeruginosa* [19-22], *Bacillus subtilis*, [22], *Staphylococcus aureus* [23] y *Enterococcus faecalis* [24].

Capítulo 2

Metodología

2.1 Materiales y métodos

Materiales

Nanopartículas de plata fueron sintetizadas a partir de nitrato de plata AgNO_3 , polyvinil pyrrolidona (PVP), agua destilada $\text{H}_2\text{O}_{\text{des}}$, etanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y obleas de silicio (todos los reactivos fueron de grado analítico).

Métodos

El método de síntesis empleado fue por foto-reducción, utilizándose una lámpara de luz UV a una longitud de onda de 254nm, durante la síntesis se monitorio la temperatura y pH de las soluciones mediante un potenciómetro de la marca PASCO.

Las muestras fueron expuestas a la luz UV y agitación constante, la preparación de las muestras, la ruta de síntesis y el tiempo de Irradiación se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Descripción de las muestras

| Muestras | Concentración | Reactivos | condiciones de síntesis | Tiempo de Irradiación |
|----------------------|---------------|--|-------------------------|-----------------------|
| AgNPs S ₁ | 0.01M | AgNO_3 y $\text{H}_2\text{O}_{\text{des}}$ | Agitación constante | 80min. |
| AgNPs S ₂ | 0.1M | AgNO_3 y $\text{H}_2\text{O}_{\text{des}}$ | Agitación constante | 80min. |
| AgNPs S ₃ | 0.1M | AgNO_3 , PVP y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | Agitación constante | 80min. |

Nota: Para caracterizar las soluciones se depositaron en obleas de Si después de su Irradiación con luz UV.

2.2 Arreglo experimental de síntesis de AgNPs

En la síntesis de nanopartículas existen parámetros experimentales que pueden ser controlados tales como: concentración de la sal precursora, pH y temperatura. En este trabajo se monitoreo el comportamiento del pH y la temperatura durante la formación de nanopartículas de plata.

La figura 3, muestra el arreglo experimental de la formación de AgNPs mediante foto-reducción. Se utilizó una parrilla para mantener la solución en agitación, una base de vidrio para soportar la lámpara de UV, en la solución se añadieron los sensores de temperatura y pH conectados a la interface que a la vez estaba conectada a la computadora, el software utilizado para esta medición fue Data Studio.

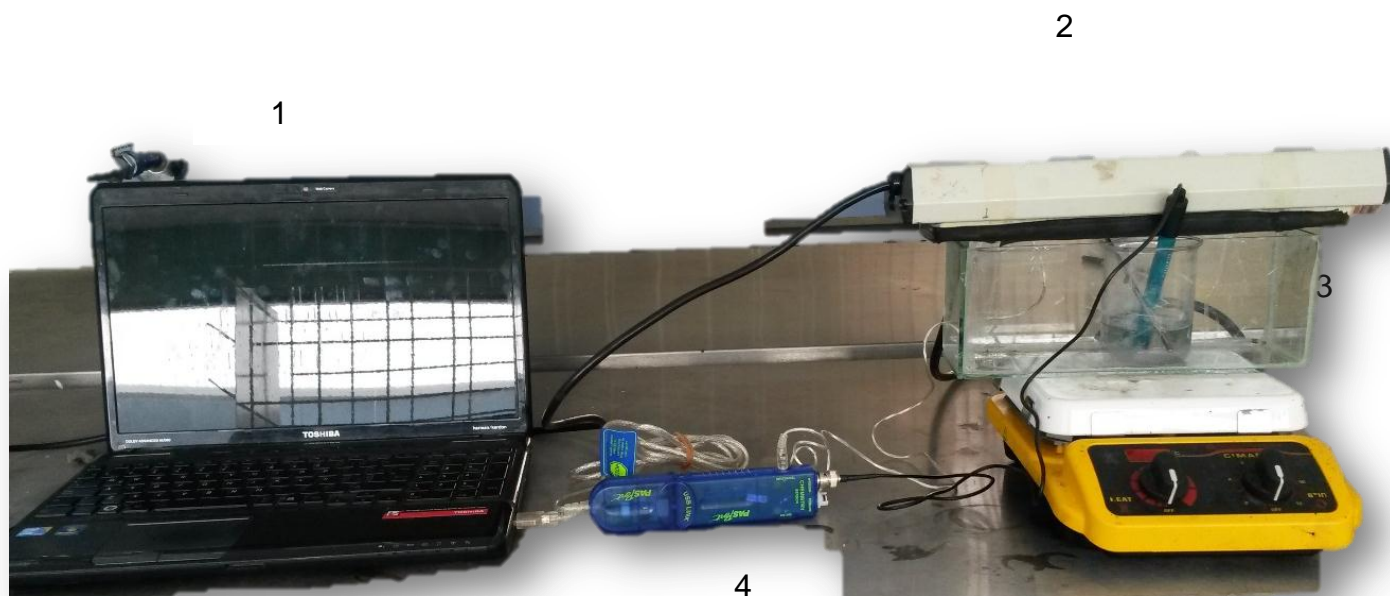


Fig. 3 Arreglo experimental para la síntesis de AgNPs en agitación constante, 1) Computadora, 2) Lámpara UV, 3) Sensores de pH y temperatura y 4) Interface

2.3 Caracterización de AgNPs

- Determinación de fases cristalinas: Se utilizó un difractómetro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con una radiación CuK α 1 a una longitud de onda de 1.5406 Å.
- Determinación de composición química y morfología de partículas nanoestructuradas se utilizó un microscopio JOEL JSM-6610LV, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés) y un microscopio electrónico de transmisión (JEM-ARM200F).
- Para la evaluación del tamaño de AgNPs en función de la banda de absorción se utilizó un equipo de Espectroscopia de Adsorción Ultravioleta-visible (UV-VIS):
- Para determinar las moléculas involucradas en el mecanismo de reacción se utilizó un equipo de Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier marca VERTEX 70 BRUKER.

2.4 Simulación Molecular: Orbitales HOMO y LUMO

Se utilizó el paquete de cálculo Gaussian 98 y el paquete de gráficas Gaussian View 03, para simular las moléculas presentadas en la tabla 2. Las moléculas simuladas conforman un mecanismo de reacción Re-dox, para explicar el proceso foto-químico de la formación de plata metálica figura 5.

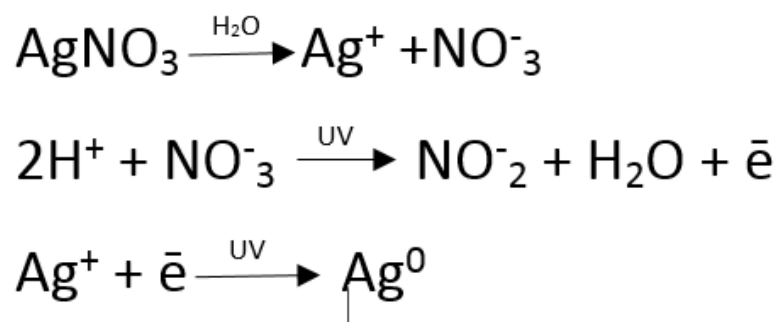


Fig. 4 Mecanismo de foto-reducción para la formación de plata metálica.

Tabla 2. Descripción de las moléculas simuladas

| Molécula | Método de calculo | Basis set |
|--|-------------------|-----------|
| Agua H ₂ O | Hartree Fock | 3-21g |
| Nitrato de plata AgNO ₃ | Hartree Fock | 3-21g1SOL |
| Ion Nitrato NO ₃ ⁻ | Hartree Fock | 3-21g |
| Ion Plata Ag ⁺ | Hartree Fock | 3-21g |
| Plata metálica Ag ⁰ | Hartree Fock | 3-21g |

Para la simulación molecular se tomaron en cuenta los siguientes parámetros de cada molécula.

- Distancias de enlace
- Ángulos de enlace
- Geometría molecular deseada

Orbitales moleculares: *HOMO* y *LUMO*

Los orbitales moleculares de mayor importancia son el *HOMO* (*El orbital molecular de mayor energía ocupado por electrones*) y el *LUMO* (*El orbital molecular de menor energía no ocupado por electrones*). En teoría los orbitales moleculares *HOMO* y *LUMO* desempeñan un papel significativo en la determinación del curso y de barrera de reacciones. La energía del *LUMO* es una aproximación de la energía atómica y la energía del *HOMO* es una aproximación a la energía de ionización de la molécula [25].

El cálculo de las energías de los orbitales moleculares *HOMO* y *LUMO* es importante en este trabajo debido a que son parámetros que se pueden determinar a partir de la simulación computacional y relacionarlos con la reactividad química [26].

La electrofilia es la capacidad de que un reactivo químico acepte un par de electrones formando un enlace con un nucleófilo, bajo este concepto se calculó dicho parámetro (ecuación 3) para el estudio del mecanismo de reacción.

$$E = \frac{\eta^2}{2 * \mu} \quad (\text{ecuación 3})$$

Dónde:

$$\eta (\text{dureza}) = \text{Energía del orbital HOMO} - \text{Eenergía del orbital LUMO}$$

$$\mu (\text{potencial químico}) = \left(\frac{\text{Energía del orbital LUMO} + \text{Energía del orbital HOMO}}{2} \right)$$

2.5 Ecuación de Ginzburg-Landau y transformada rápida de Fourier

El propósito de esta sección es modelar la nucleación y crecimiento de nanopartículas sobre las bases de un modelo con mecánica disipativa con parámetros de orden no conservados [27]. Así de manera general, la ecuación de Ginzburg-Landau (ecuación 4) tomara la siguiente forma:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta \phi} - \lambda |\nabla \phi|^2 + \eta(\mathbf{r}, t), \dots \dots \dots \text{ecuación 4}$$

Donde ϕ representa un campo escalar asociado con la diferencia de concentración de partículas y medio acuoso, el termino $\mu = \delta F / \delta \phi$ (expresado por una derivada de Freché (ecuación 5) es interpretado como el potencial químico de no-equilibrio del sistema donde $F[\phi]$ es el funcional de Ginzburg-Landau de energía libre del sistema.

$$F[\phi] = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{2} \phi^2 + \frac{1}{4} \phi^4 + \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 \right) d^2r \dots \dots \dots \text{ecuación 5}$$

Donde α es el potencial químico en equilibrio termodinámico, el término del gradiente cuadrado es la parte activa del modelo, η es el término del ruido Markoviano con tiempo de distribución gaussiana [28]. tal que $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$ y $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \eta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2MT \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ donde T es la temperatura del sistema y \mathbf{r} es el vector de posición, M es la movilidad del sistema y t el tiempo de evolución. El modelo es basado en las siguientes consideraciones:

- a) El sistema es de dos dimensiones debido a la escala micrométrica del sistema (partículas micro-estructuradas).

- b) Está constituido por nanopartículas que son consideradas partículas activas.
- c) Se asume que la disolución toma lugar en condiciones de estado uniforme y el modelo parte del estado inicial aleatorio. Así la dinámica de la disolución es de terminada por la ecuación 4 y representa la dinámica del cambio de fase a meta-estable de la disolución.

Para considerar las variaciones espaciales de la ecuación de Ginzburg-Landau en toda su generalidad, tenemos que resolver el modelo mediante una aproximación numérica.

El método numérico de transformada rápida de Fourier para obtener soluciones numéricas es fácil de emplear para ecuaciones diferenciales parciales no. lineales [29]. Por ejemplo supóngase que la función $\phi(\mathbf{r}, t)$ debido a la ecuación 4 con forma genérica (ecuación 5) es:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M\alpha\phi + M\nabla^2\phi + N(\phi(\mathbf{r}, t)) + \eta(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots \text{ecuación 6}$$

Donde α es un parámetro de control del sistema y $N(\phi(\mathbf{r}, t))$ representa los términos no lineales $N(\phi(\mathbf{r}, t)) = -g|\nabla\phi(\mathbf{r}, t)|^2 - M\phi^3(\mathbf{r}, t)$ y definimos su transformada de Fourier (ecuación 6) como:

$$\tilde{\phi}(\mathbf{q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \dots \dots \dots \text{ecuación 7}$$

Donde \mathbf{r} es un punto en la red. La inversa de la transformada para la ecuación es:

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tilde{\phi}(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} \dots \dots \dots \text{ecuación 8}$$

Usando las ecuaciones 7 y 8, se puede observar que la ecuación 4 se transforma en el espacio de Fourier como:

$$\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial t} = -M(\alpha + q^2)\tilde{\phi} + \tilde{N}(\tilde{\phi}(\mathbf{q}, t)) + \tilde{\eta}(\mathbf{q}, t) \dots \dots \dots \text{ecuación 9}$$

Donde $q^2 = q_x^2 + q_y^2$ y $\tilde{N}(\tilde{\phi}(\mathbf{q}, t))$ representan las transformadas de Fourier de los terminos no lineales.

$$\tilde{N}(\tilde{\phi}(\mathbf{q}, t)) = gq^2\tilde{\phi}^2(\mathbf{q}, t) - M\tilde{\phi}^3(\mathbf{q}, t).$$

La ecuación diferencial no lineal con respecto al tiempo deja de ser parcial, así la única dificultad para resolver es calcular $\tilde{N}(\phi(\mathbf{r}, t))$ que hace una aproximación en terminos no lineales en el rango $t \leq t' \leq t + \Delta t$ por medio de una función de la forma $\tilde{N} \approx \tilde{N}_0 + \tilde{N}_1(t - t')$ que se desarrolla a través de series de Taylor.

Así que nosotros definimos la transformada de Fourier (ecuación 9) como un cuadrado del gradiente tal que:

$$\tilde{\phi}(q_x, q_y, t) = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} dx \int_0^{L_y} \phi(x, y, t) \exp(iq_x x) \exp(iq_y y) dy$$

Aplicando la regla del trapecioide a ϕ podemos definir la transformada rápida de Fourier como:

$$\tilde{\phi}(q_x, q_y, t) = \sum_{I=1}^{N_x} \sum_{J=1}^{N_y} \phi(x_I, y_J, t) \exp(i(q_x)_I x_I) \exp(i(q_y)_J y_J),$$

Donde $(q_x)_I = 2\pi I/L_x$, $(q_y)_J = 2\pi J/L_y$, $-(N_x/2-1) \leq I \leq N_x/2$ y $-(N_y/2-1) \leq J \leq N_y/2$ para un gradiente $N_x \times N_y$.

Sin embargo en orden de conocimiento N_0 y $N_1(t-t')$, primero es necesario resolver la ecuación 8, usando el metodo de factor integral cuyo factor es $\exp(-at)$

aplicado al método numérico de Euler y se obtiene la solución numérica (ecuación 9).

$$\tilde{\phi}(t + \Delta t) = \exp(at) \tilde{\phi}(t) + (\tilde{N}_0 + \tilde{\eta}) \left[\frac{\exp(a\Delta t) - 1}{a} \right] + \tilde{N}_1 \left[\frac{\exp(a\Delta t) - (1 + a\Delta t)}{a^2\Delta t} \right] \dots \dots \dots \text{ecuación 10}$$

Donde $a(\alpha, \mathbf{q}) = -M(\alpha + q^2)$, $\tilde{N}_0 = \tilde{N}[\tilde{\phi}(q, t)]$ y $\tilde{N}_1 = \tilde{N}[\tilde{\phi}_{temp}(q, t + \Delta t)] - \tilde{N}[\tilde{\phi}(q, t)]$. La primera aproximación numérica $\tilde{\phi}_{temp}$ es obtenida haciendo $\tilde{N}_0 = 0$ en la ecuación 10, desde el algoritmo de la transformada de Fourier la convergencia es mas rápida para cada interacción además para calcular $\phi(r, t + \Delta t)$ se obtiene la forma de la inversa $\tilde{\phi}(r, t + \Delta t)$ para calcular $\mathcal{N}(\phi(r, t + \Delta t))$ y correr las interacciones de la ecuación 10.

2.6 AgNPs como agente antimicrobiano

Como se mencionó en el primer capítulo la aplicación de AgNPs como agente antimicrobiano es bien conocida, es por ello que las AgNPs fueron depositadas en un sistema epoxi para medir su actividad antimicrobiana.

La metodología llevada a cabo en esta sección consiste en dos partes:

1. Incorporación de AgNPs en el sistema Epoxi
2. Evaluación de la actividad antimicrobiana de AgNPs expuestas a la bacteria E. Coli.

Para el inciso 1, el desarrollo de la metodología se muestra en la figura 5.

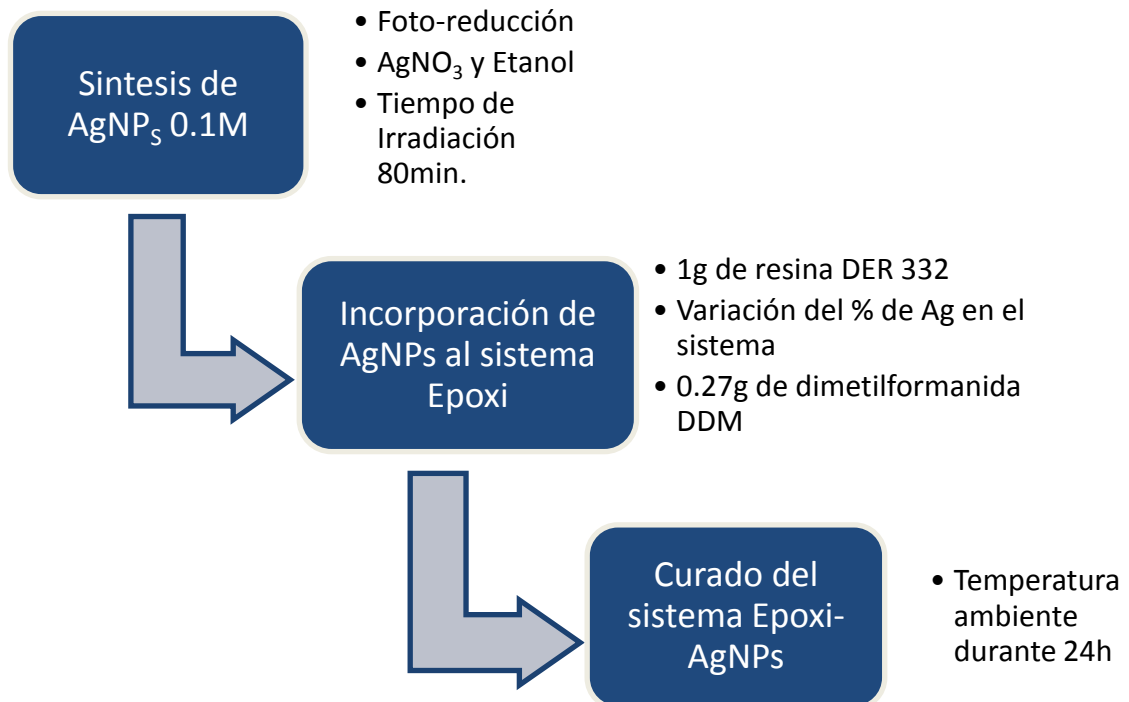


Fig. 5. Metodología para la incorporación de AgNPs en el sistema Epoxi.

Para la etapa de Incorporación de AgNPs al sistema Epoxi se realizaron seis probetas por triplicado variando la concentración de AgNPs para determinar su efectividad. Las concentraciones evaluadas se muestran en la tabla 3.

Un punto importante en esta etapa es que la solución de AgNPs se incorporó a la resina DER 332 antes de agregar el agente de curado (DDM) y se sometió a un tratamiento térmico de 20min, a 80°C con la finalidad de evaporar el solvente.

Tabla 3. Soluciones de resina DER-331 y Plata

| Solución | Sistema Epoxi (Resina más DDM) (g) | % peso de plata |
|----------|--|--------------------|
| SEA 1 | 1.27 | 2.5 |
| SEA 2 | 1.27 | 5 |
| SEA 3 | 1.27 | 10 |
| SEA 4 | 1.27 | 20 |
| SEA 5 | 1.27 | 30 |

Las probetas finales sometidas a la prueba antimicrobiana se presentan en la figura 6.

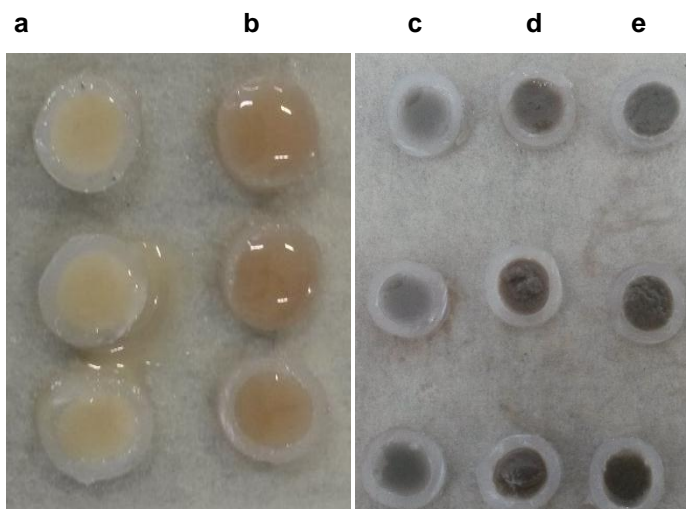


Fig.6 Probetas sistema Epoxi-AgNPs a) 2.5 %, b) 5%, c) 10% d) 20% y e) 30%

Para la evaluación de la actividad antimicrobiana los discos cumplieron con un diámetro de 6mm de diámetro como lo requiere el método de inhibición Kyrbi-bauer [30] en medio de cultivo Mueller Hinton Agar.

Se eligió una probeta por muestra de acuerdo a la homogeneidad del disco para ser evaluadas, el proceso de esterilización consistió en exponerlas a luz ultravioleta durante 15 minutos por cara (ver figura 7).



Fig. 7 Probetas esterilizadas bajo luz ultravioleta durante 15 minutos.

Después de su esterilización se expusieron a las cajas Petri con medio M.H. y la bacteria E.coli preparadas en una campana de extracción (ver figura 8). Finalmente se sometieron a tratamiento térmico por 24h a 35°C.

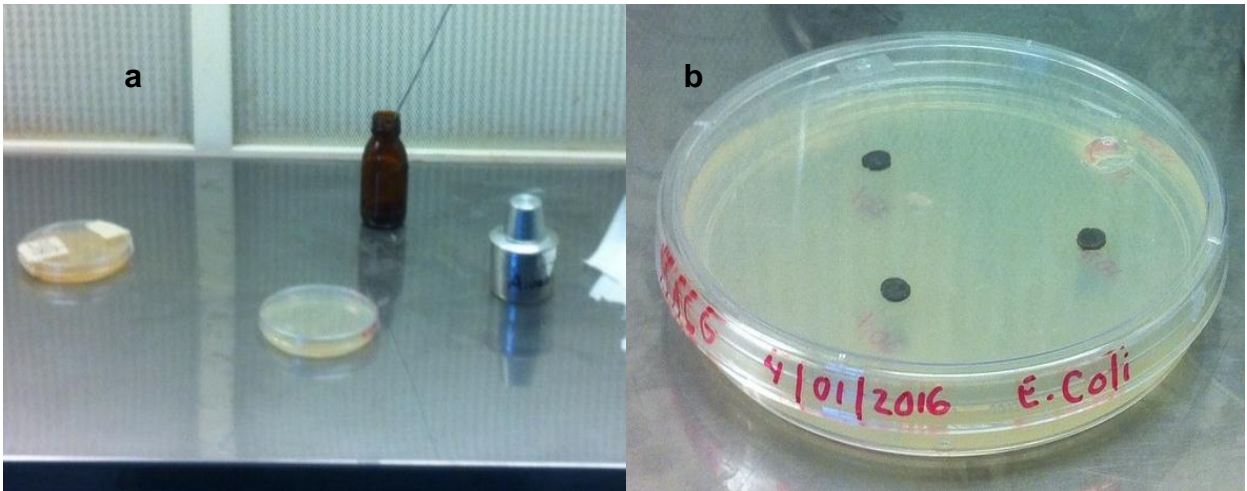


Fig. 8. Prueba de evaluación antimicrobiana a) material utilizado: caja Petri con medio de cultivo, aza antimicrobiana, mechero. b) Probetas del sistema Epoxi-AgNPs en medio de cultivo expuestas a E.coli

Capítulo 3

Resultados y Discusiones

3.1 Comportamiento del pH y T en la síntesis

El pH está definido como el coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad en una solución acuosa, según la definición de Bronsted y Lowry [1]: un ácido es capaz de ceder H^+ y una base aceptar H^+ .

La figura 9, indican el comportamiento de a) pH y b) T de las soluciones S_1 , S_2 y S_3 donde S_1 y S_2 muestran un pH inicial ácido < 7 , mientras que S_3 un pH básico > 7 , esto es debido al solvente utilizado en cada solución generando H^+ en el caso del H_2O y OH^- en el etanol. También se observa que al finalizar los 80 minutos de reacción las soluciones S_2 y S_3 alcanzan un pH básico 7.7 y 11.8 respectivamente, mientras que S_1 queda neutro $pH=7$. La temperatura se ve aumentada en un rango de 2 a 3 °C, lo que nos lleva a pensar en dos situaciones.

- 1) La reacción es exotérmica, es decir, libera energía y es cuantificada de forma calorífica (aumento de temperatura).
- 2) El aumento de la temperatura es debido a la energía cedida por la luz UV durante la síntesis.

Una manera de determinar la causa del aumento de la temperatura fue irradiar agua con la misma longitud de onda y tiempo de exposición (ver figura 10), donde se observa el aumento de temperatura en 2.5 grados centígrados, debido a la energía cedida por la lámpara UV.

La figura 11 muestra el ajuste polinomial del comportamiento de la temperatura para las muestras S_1 y S_2 , ajustándose a un polinomio de segundo grado. Para S_1 el comportamiento de temperatura es descrito por la función

$F(T)=24.95+9.38E-4t-5.36E-8t^2$ con $R=0.998$ y S_2 por la función $F(T)=23.21+2.40E-4t+1.102E-7t^2$ con $R=0.997$. Estas funciones son retomadas en la sección 3.11 (sistema fuera de equilibrio), siendo un parámetro experimental en la simulación presentada.

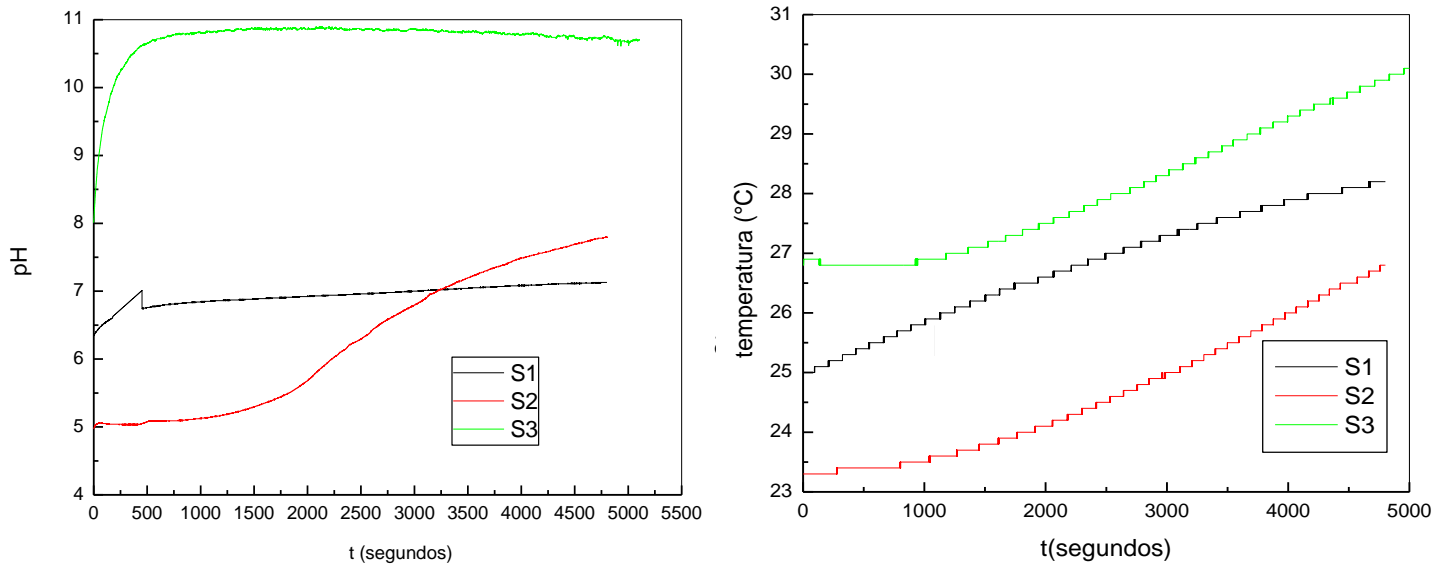


Fig. 9 Comportamiento de a) pH y b) T para las muestras S_1 , S_2 y S_3

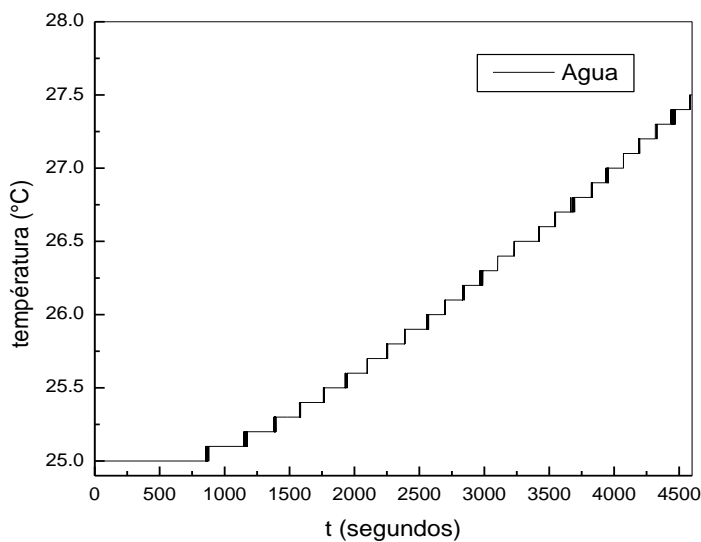


Fig. 10. Comportamiento de la temperatura del agua expuesta a luz UV.

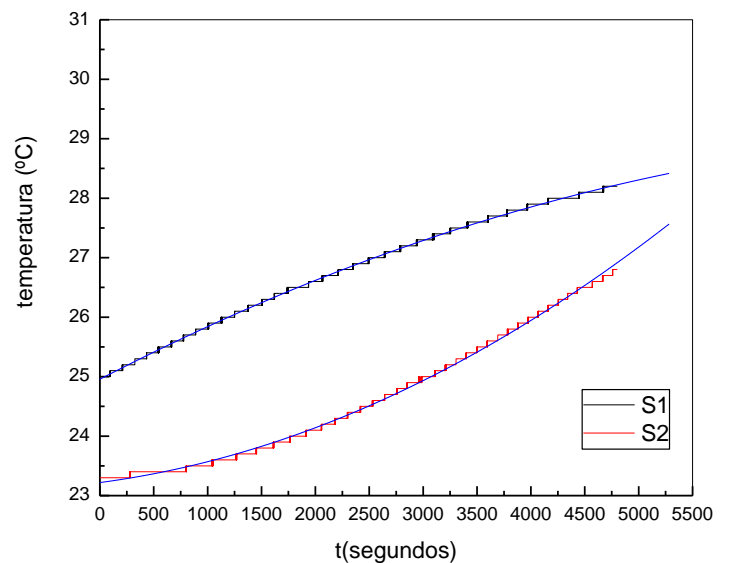


Fig. 11. Ajuste polinomial del comportamiento de temperatura para S_1 y S_2 .

3.2 Difracción de rayos x (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es actualmente una de las técnicas más utilizables para la caracterización de materiales.

El objetivo del uso de esta técnica fue identificar las fases cristalinas del producto final de la síntesis. La figura 12 muestra el patrón de difracción para (a) $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y (b) AgNO_3 , PVP y etanol.

En (a) se encontraron las fases cristalinas de AgNO_3 (nitrato de plata) con celda romboédrica y parámetros de red $a= 5.160 \text{ \AA}$ y $c= 16.580 \text{ \AA}$ y Ag^0 (plata metálica) con celda hexagonal, tamaño de cristal de 7.03nm y parámetros de red $a=2.930$ y $c= 4.790$ según las fichas PDF 04-016-1388 y PDF 04-011-0014 respectivamente y (b) representa un patrón de difracción amorfo debido al PVP contenido en la muestra.

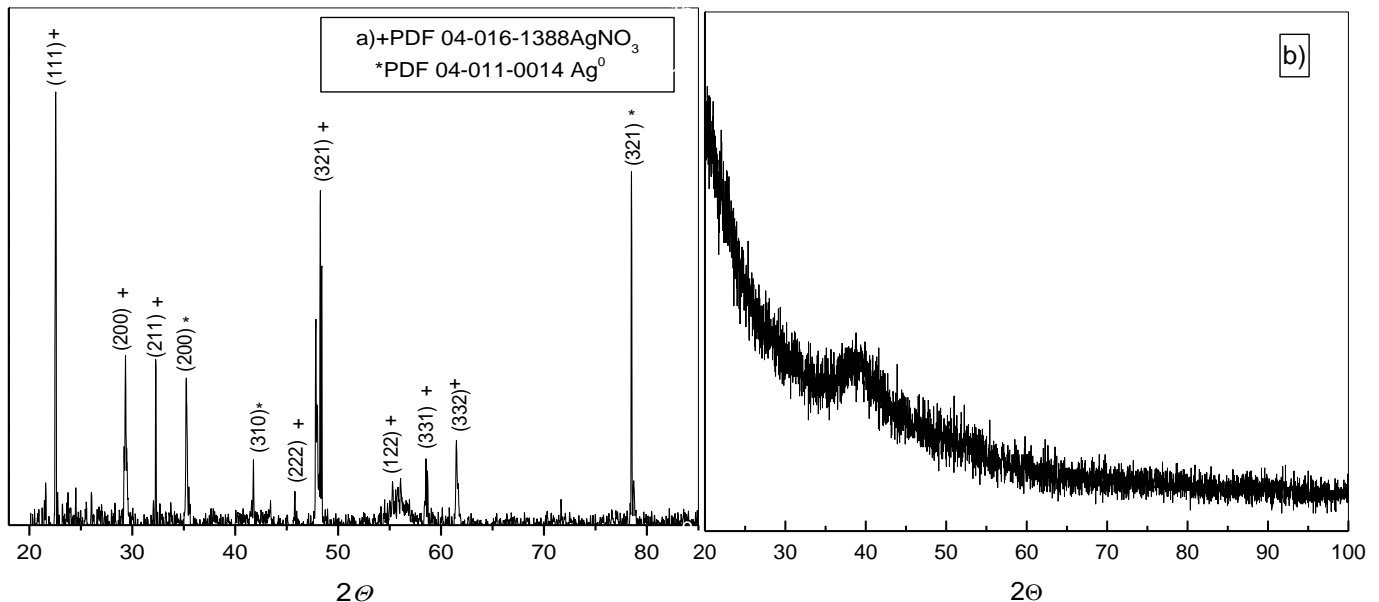


Fig. 12. Patrones de difracción a) soluciones con $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y b) soluciones con $\text{AgNO}_3\text{-PVP-}$ etanol

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para determinar la morfología de las partículas nano-estructuradas se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), donde se notó un cambio de morfología según las concentraciones.

En el caso de S_1 , (ver figura 13) se observó la formación de partículas cúbicas y pseudo-cúbicas con un tamaño promedio de $0.416 \mu\text{m}$, sus gráficas representan la distribución en tamaño de dos lados de cada partícula tomando una población de 50 partículas. En ambos lados se observa una mayor frecuencia en $0.46 \mu\text{m}$.

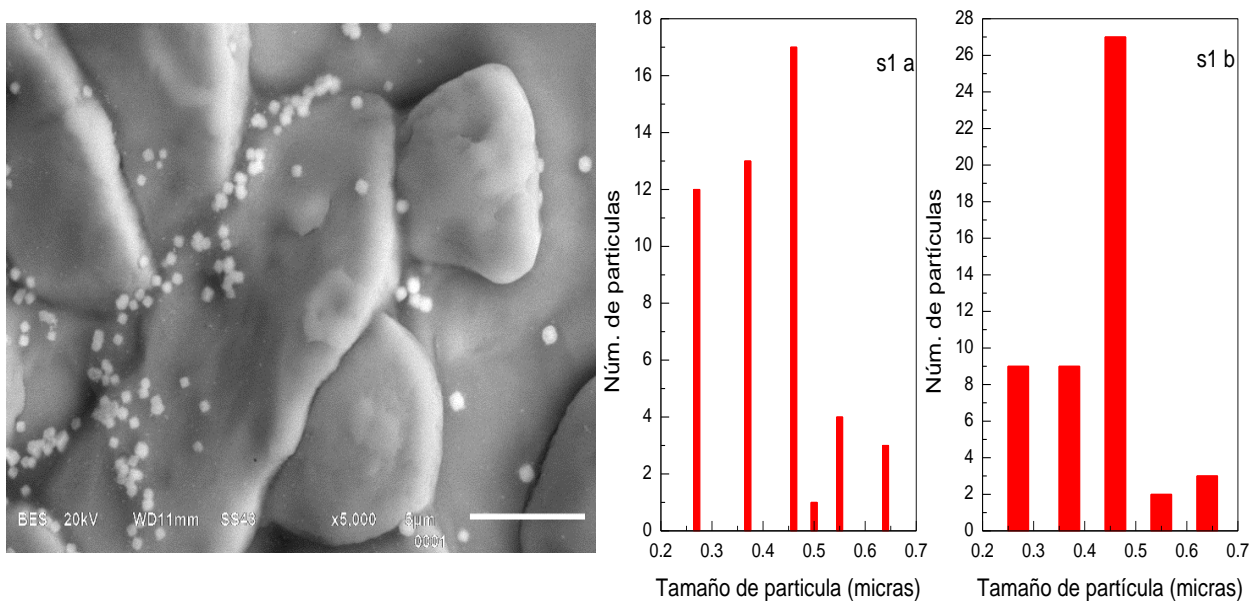


Fig. 13 Micrografía de S_1 con forma cúbica y pseudo-cúbica con tamaño de partícula promedio de $0.416 \mu\text{m}$

En la muestra S₂ (ver figura 14) se observaron partículas con forma triangular y un tamaño promedio de 0.668μm con una distribución de tamaño de partícula para dos lados con mayor frecuencia en 0.6 μm y 0.9 μm de una población de 50 partículas.

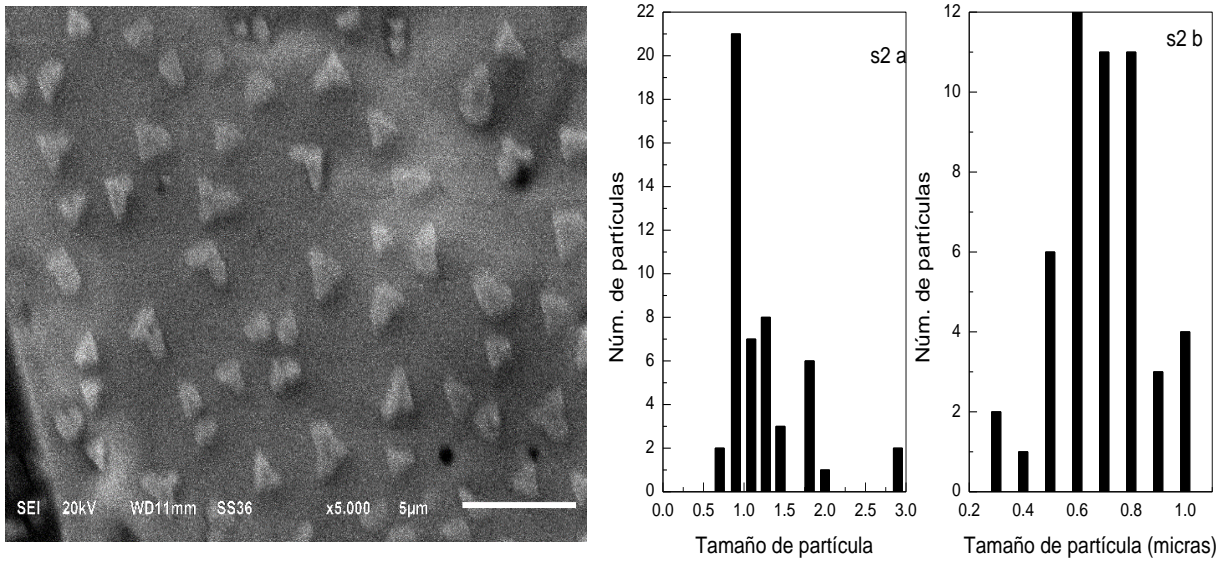


Fig. 14. Micrografía de S₂ con forma triangular y tamaño de partícula promedio de 0.416 μm

3.4 Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)

A diferencia del microscopio electrónico de barrido, el microscopio de transmisión permite una resolución en nanómetros.

Debido al contenido de PVP en la muestra S_3 se observó su morfología mediante microscopia electrónica de transmisión, obteniéndose una morfología pentagonal (ver figura 15) con un tamaño promedio de 1.17 nm, de acuerdo a las gráficas de distribución de tamaño se determinó una mayor frecuencia para el lado en 0.48nm y 0.36nm.

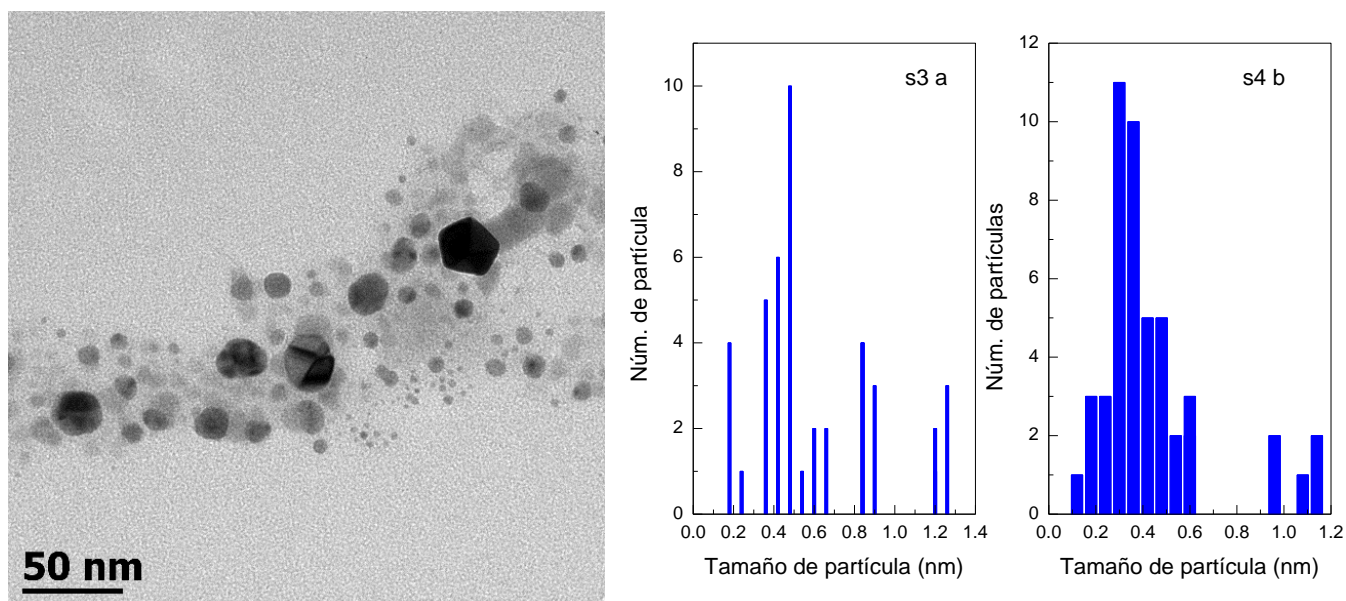


Fig. 15. Micrografía TEM de S_3 con fomea pentagonal y tamaño de partícula promedio de 1.17nm

3.5 Composición Química Elemental (EDS)

La tabla 4, muestra el análisis químico elemental para las muestras S₁, S₂ y S₃, donde se encontró N (nitrógeno), O (oxígeno), Ag (plata), C (carbono) y Si (silicio). El carbono fue encontrado en la muestra S₃ debido al PVP y el silicio por la deposición en obleas de este material para la caracterización de las muestras.

Tabla 4. Composición química elemental.

| Elemento | S1 (% peso) | S2 (% peso) | S3 (%peso) |
|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Ag | 47.47 | 33.36 | 6.24 |
| O | 30.79 | 49.41 | 66.97 |
| N | 21.76 | 15.91 | ----- |
| C | ----- | ----- | 23.60 |
| Si | ----- | 1.03 | 3.19 |
| Total | 100 | 100 | 100 |

3.6 Espectroscopia UV-VIS

Las nanopartículas de plata tienen en su superficie electrones libres, que producen una oscilación coherente deslocalizada cuando reciben un haz de luz incidente. Así la resonancia del plasmón sucede cuando se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y los electrones libres. Teniendo la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas.

La técnica de UV-VIS permite determinar la longitud de onda a la que absorben las AgNPs encontradas en S₁, S₂ y S₃, y por medio de la ecuación 11 determinar el tamaño de partícula.

$$d = \exp\left(B_1 \frac{A_{spr}}{A_{exp}} - B_2\right) \quad \text{ecuación 11}$$

Dónde:

d : Diámetro de partícula en nm

B₁: 3.55

B₂: 3.11

A_{exp}: Longitud de onda de absorción

A_{spr}: Longitud de onda reportada en literatura (450 nm)

Nota: B₁ y B₂ son constantes teóricas para determinar el tamaño de partícula por UV-VIS reportadas en la referencia 31.

Los espectros de UV-VIS, (ver figura 16) muestran una absorción en longitud de onda de (a) 300nm (muestras S_1 y S_2) y (b) 345 nm (muestra S_3). Así para las muestras S_1 y S_2 el tamaño de partícula es aproximadamente de 6.02 nm y para S_3 4.13 nm. A mayores longitudes de onda menor tamaño de partícula.

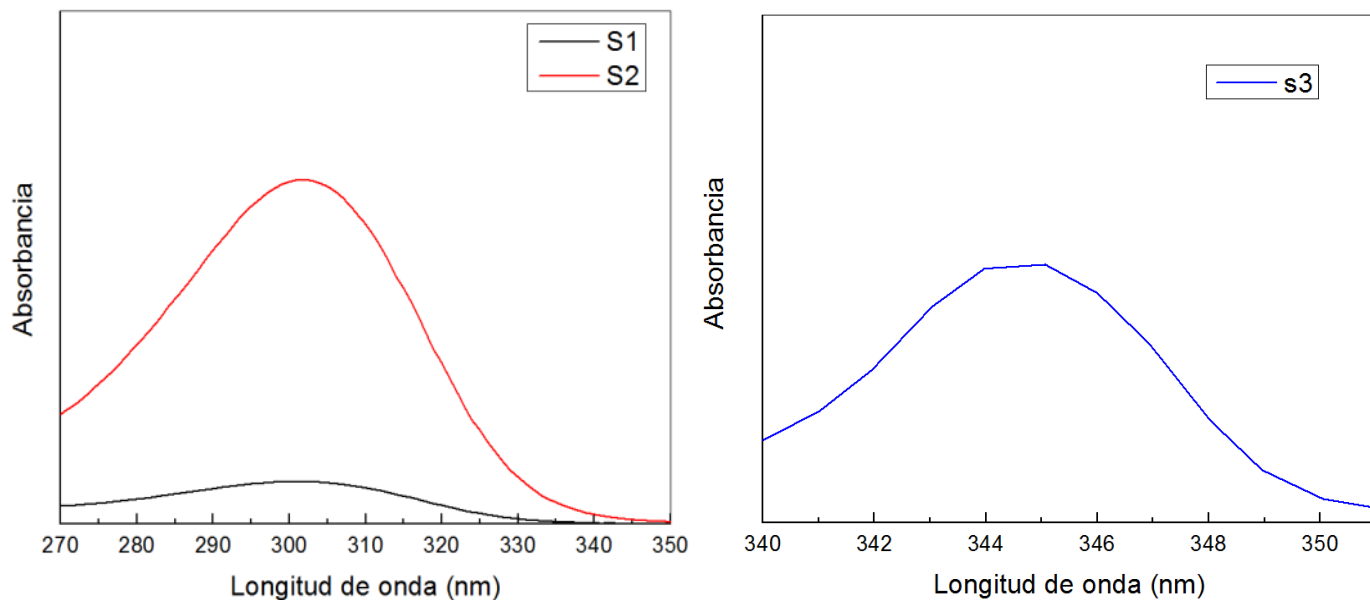


Fig.16. Espectro de UV-VIS para a) s1 y s2 y b) s3, con tamaño de partícula ≈ 9.97 nm y 2.67nm.

3.7 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo permitió distinguir las especies químicas generadas en la síntesis (ver figura 17) donde se encontró NO_2^- (nitrito) con número de onda 1625cm^{-1} y OH (hidróxido) con número de onda en 3250 cm^{-1} , siendo esta especie química perteneciente al agua contenida en el medio de síntesis.

Se tomaron alícuotas cada 10 minutos hasta finalizar el tiempo de síntesis, donde a cada una se le tomo su espectro de FT-IR, observándose que a partir de los 10 minutos de síntesis la concentración de las especies químicas OH (hidróxido) y NO_2^- (nitrito) no mostraba un cambio significativo.

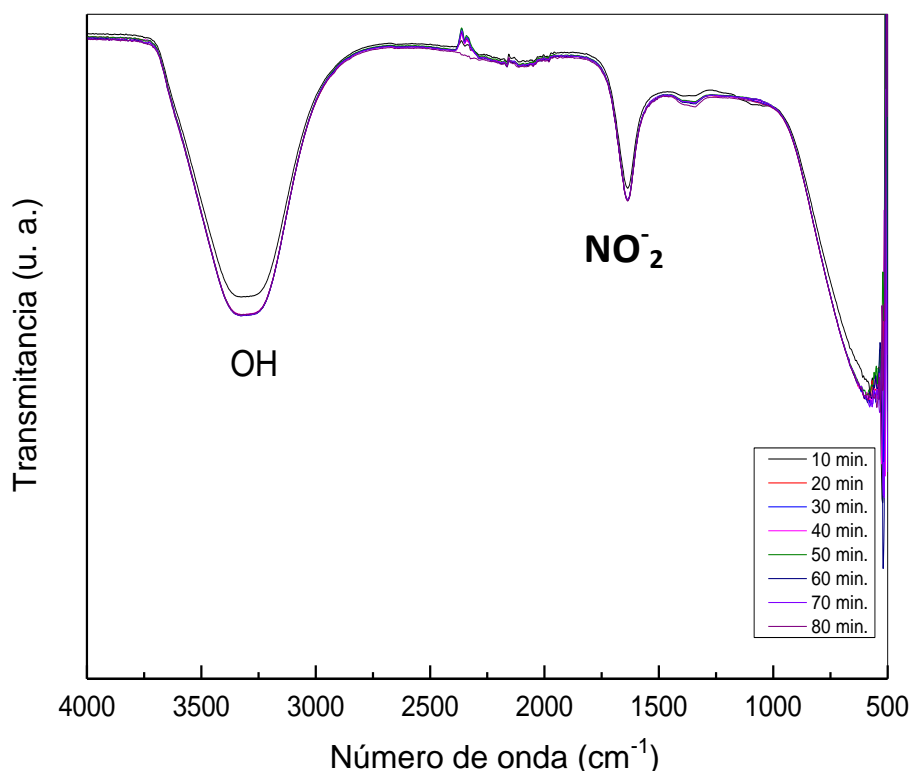


Fig. 17. Espectro de Infrarrojo tomado a tiempos de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 minutos durante la síntesis de AgNPs

3.8 Mecanismo de Reacción.

Teniendo en cuenta que la reacción de síntesis se lleva a cabo bajo reacciones óxido-reducción, el mecanismo de reacción propuesto figura 18 se rige por los siguientes puntos:

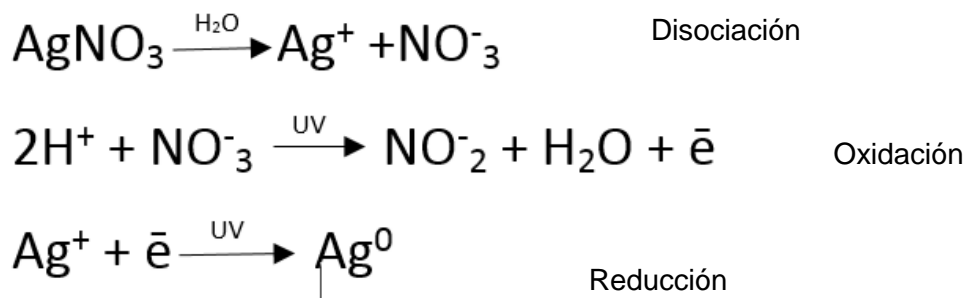


Fig. 18. Mecanismo de reacción para la obtención de Ag^0 a partir de fotorreducción

- Como la reacción se lleva a cabo en medio acuoso, aparecen iones poli- atómicos (ej. NO_3^-), así en el ajuste de la reacción aparecen también iones H^+
- Los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que se ganan en la reducción.
- Si una especie química se oxida otra especie química se reduce.

3.9 Energía de orbitales moleculares (HOMO y LUMO)

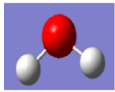
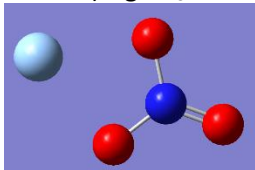
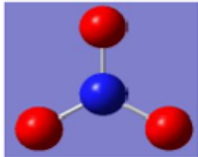
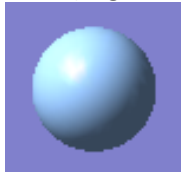
Para obtener parametros de reactividad química se consideran los orbitales moleculares de frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) nos permiten conocer el potencial químico. El potencial químico está definido como la tendencia de un componente a escapar de una fase determinada, así, si el potencial químico resulta alto el componente tiende a salir lo más rápido de la fase y si es bajo tenderá a permanecer en ella.

El cálculo de energías de orbitales moleculares HOMO y LUMO se llevó a cabo para las moléculas de AgNO_3 , NO_3^- , Ag^+ y Ag^0 , las cuales pertenecen a los reactivos de las etapas del mecanismo de reacción de la figura 18.

La tabla 5 muestra los valores del potencial químico donde el ion NO_3^- tiene un valor de 0.1010 (u.a.) lo cual nos indica que es la especie química que presenta una transformación más rápida de fase, para el parámetro de electrofilia el ion nitrato tiene un valor positivo de 0.0114 (u.a.) lo que nos indica que se comporta como un nucleófilo teniendo la capacidad de ceder un par electrónico.

Tabla 5. Valores de calculos computacionales para las especies químicas a) agua, b) AgNO₃, c) NO₃⁻ d) Ag⁺

| Moléculas | E _{LUMO} (u.a.) | E _{HOMO} (u.a.) | Potencial Químico (u.a.) | Dureza (u.a.) | Electrofilia (u.a.) |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|---------------------|
| a) H ₂ O  | 0.02722 | -0.51147 | -0.242125 | -0.53869 | -0.035130754 |
| b) AgNO ₃  | 0.04041 | -0.42109 | -0.19034 | -0.4615 | -0.020269521 |
| c) NO ₃ ⁻  | 0.3389 | -0.13671 | 0.101095 | -0.47561 | 0.011434091 |
| d) Ag ⁺  | -0.15939 | -0.28892 | -0.224155 | -0.12953 | -0.001880439 |

3.10 Modelo matemático

En las secciones anteriores hemos hablado sobre las características adquiridas de las AgNPs mediante fotorreducción (morfología y fases cristalinas), de los productos formados al finalizar la síntesis, del mecanismo de reacción propuesto y como con métodos AB initio de simulación computacional calculamos dos parámetros (potencial químico y electrofilia) para respaldar, que en nuestra propuesta del mecanismo de reacción el ion NO_3^- es la especie química que se oxida.

Ahora bien, esta sección está dedicada al planteamiento de un modelo matemático para obtener las ecuaciones 12 y 13 que parten del mecanismo de reacción figura 18.

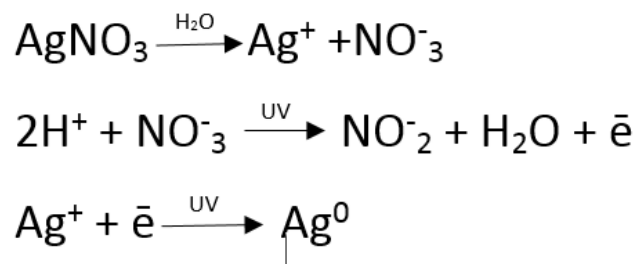


Fig. 18. Mecanismo de reacción para la obtención de Ag^0 a partir de fotorreducción

Se hizo un cambio de variable donde $\mathbf{x} = [\text{Ag}^+]$, $\mathbf{y} = [\text{NO}_3^-]$ y como se conoce la concentración de la sal precursora se tomara como una constante $\mathbf{A} = [\text{AgNO}_3]$, este cambio de variable se sustituyó en el mecanismo de reacción quedando la forma de la figura 19.

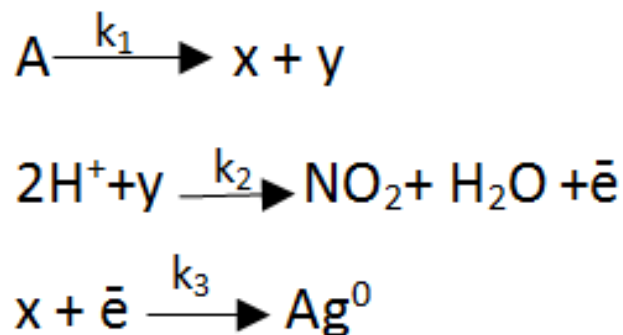


Fig. 19. Mecanismo de reacción con cambio de variable
 $x = [Ag^+]$, $y = [NO_3^-]$ y $A = [AgNO_3]$,

Como x e y representan las concentraciones de la sal precursora una vez disociada, se calcula la velocidad de reacción aplicando ley de acción de masas (ecuaciones 11 y 12) de cada especie química, donde k_1 , k_2 y k_3 son las constantes de reacción.

$$\frac{d[x]}{dt} + k_3[x] = k_1[A] \quad \text{ecuación 12}$$

$$\frac{d[y]}{dt} + k_2[y] = k_1[A] \quad \text{ecuación 13}$$

Las ecuaciones 12 y 13 son resueltas para un sistema dinámico en equilibrio, es decir, existen cambios de concentraciones tanto para x como para y durante el tiempo de síntesis, tomándose en cuenta a la temperatura como una constante.

Para el cálculo de las concentraciones iniciales de Ag^+ y NO_3^- se utilizó el peso molecular de $AgNO_3$, Ag^+ , NO_3^- y el valor de las concentraciones de S_1 y S_2 (0.01M y 0.1 M respectivamente), en la tabla 6 se muestran las concentraciones de dichos elementos.

Tabla 6. Concentraciones iniciales para x e y

| Especie química | Variable | P.M. (g/mol) | S1 | S2 |
|------------------------------|----------|--------------|----------------------|--------|
| AgNO ₃ | [A] | 169.87 | 0.01 | 0.1 |
| Ag ⁺ | [x] | 107.87 | 6.3*10 ⁻² | 0.0635 |
| NO ₃ ⁻ | [y] | 62 | 3.6*10 ⁻² | 0.0365 |

Las ecuaciones 12 y 13 son ecuaciones diferenciales ordinarias lineales no homogéneas de primer orden y de acuerdo a estas características se resuelven por el método de factor integrador.

Resolviendo las ecuaciones 11 y 12

$$\frac{d[x]}{dt} + k_3[x] = k_1[A] \quad \text{ecuación 11}$$

Obteniendo su factor integrante

$$e^{\int k_3 dt} = e^{k_3 t}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación diferencial por su factor integrante

$$e^{k_3 t} \frac{d[x]}{dt} + k_3 e^{k_3 t} [x] = k_1 [A] e^{k_3 t}$$

$$\frac{d}{dt} [e^{k_3 t} [x]] = k_1 [A]$$

Integrando ambos lados de la ecuación diferencial

$$e^{k_3 t} [x] = \int k_1 [A] dt$$

$$e^{k_3 t} [x] = k_1 [A] t + c_1$$

Despejando [x]

$$[x] = \frac{k_1 [A] + c_1}{e^{k_3 t}} \quad \text{ecuación 14}$$

Para

$$\frac{d[y]}{dt} + k_2[y] = k_1[A] \quad \text{ecuación 12}$$

Obteniendo su factor integrante

$$e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación diferencial por su factor integrante

$$e^{k_2 t} \frac{d[y]}{dt} + k_2 e^{k_2 t} [y] = k_1 [A] e^{k_2 t}$$

$$\frac{d}{dt} [e^{k_2 t} [y]] = k_1 [A]$$

Integrando ambos lados de la ecuación diferencial

$$e^{k_2 t} [y] = \int k_1 [A] dt$$

$$e^{k_2 t} [y] = k_1 [A] + c_2$$

Despejando [y]

$$[y] = \frac{k_1 [A] + c_2}{e^{k_2 t}} \quad \text{ecuación 15}$$

El valor de las constantes c_1 y c_2 estarán dadas por las ecuaciones:

$$c_1 = k_1 [A] - [x] e^{k_2 t} \quad \text{ecuación 16}$$

$$c_2 = k_1 [A] - [y] e^{k_2 t} \quad \text{ecuación 17}$$

Dónde:

$$t=0$$

$$[A]=0.01M \text{ ó } 0.1M$$

$$[x]=6.3 \cdot 10^{-2} \text{ ó } 0.063$$

$$[y]= 3.6 \cdot 10^{-2} \text{ ó } 0.036$$

$$K_2 = k_1$$

$$K_3 = a k_1$$

$K_1 = K_d$ (constante de disociación dada por la ecuación 18)

$$k_d = \frac{[Ag^+] * [NO_3^-]}{1} = 2.31 * 10^{-4} \text{ ecuación 18}$$

Las constantes **a** y **b** según su valor harán más rápidas o lentas las etapas de oxidación y reducción que la etapa de disociación descritas en el mecanismo de reacción (ver figura 18).

La figura 20, muestra el comportamiento del cambio de concentraciones para **[x]** e **[y]** para S_1 (graficas A y B) y S_2 (graficas C y D), donde se observa:

- Un comportamiento lineal para S_1 cuando **a** y **b** son evaluadas en 0.01, 0.1 y 1.
- Un descenso en la concentración de iones plata e iones nitrato en S_1 y S_2 .
- Cuando **a** y/o **b** toman valores de 10 ó 100 el descenso de la concentración es mayor.

Estas tres observaciones pueden ser debido a que, cuando **a** y **b** toman valores pequeños, hay mayor probabilidad de que se forme la sal precursora, disminuyendo la disponibilidad de iones plata para reducirse y de iones nitrato para oxidarse, por otra parte cuando **a** y **b** toman valores grandes aumenta la aceleración de la velocidad de reacción para la formación de plata metálica.

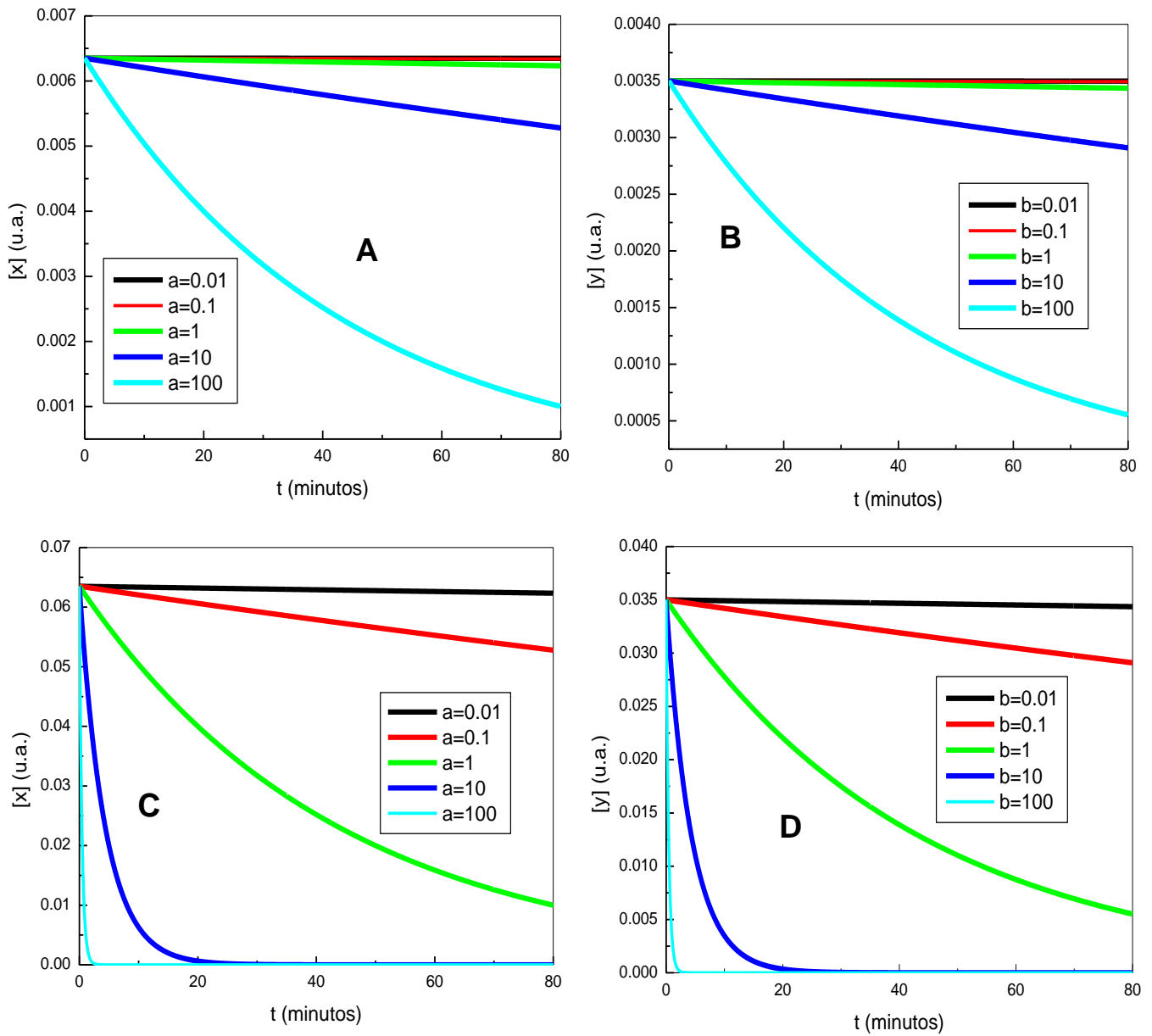


Fig.20. Comportamiento de la concentración de $[X]$ e $[Y]$ para S_1 (A y B con a y $b=0.01, 0.1, 1, 10$ y 100) y S_2 (C y D con a y $b=0.01, 0.1, 1, 10$ y 100)

3.11 Sistema fuera de equilibrio

La ecuación de Arrhenius, muestra la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, por ello para, evaluar el sistema fuera de equilibrio se utilizó la ecuación de Arrhenius (ecuación 15).

$$K = k_1 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad \text{ecuación 15}$$

Dónde:

K= Es la constante de velocidad de reacción

K₁= Constante de velocidad de reacción en el equilibrio

ΔH= Entalpia de formación

R= Constante universal de los gases

T: temperatura del sistema

La ecuación (Arrhenius), fue acoplada a las ecuaciones 12 y 13 tomando la forma de las ecuaciones diferenciales 19 y 20

$$\frac{d[x]}{dt} + k_3 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} [x] = k_1 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} [A] \quad \text{ecuación 19}$$

$$\frac{d[y]}{dt} + k_2 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} [y] = k_1 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} [A] \quad \text{ecuación 20}$$

Para resolver las ecuaciones 19 y 20 se utilizó el método numérico Runge-Kutta de 4to orden.

Los métodos de Runge-Kutta, son una serie de métodos numéricos usados para encontrar aproximaciones de las soluciones de ecuaciones diferenciales y sistemas de ecuaciones diferenciales, lineales y no lineales.

El método numérico Runge- Kutta de 4to orden consiste en una función:

$$X_{n+1} = X_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Dónde:

$$k_1 = f(x_n, t_n)$$

$$k_2 = f(x_n + hk_1/2, t_n + h/2)$$

$$k_3 = f(x_n + hk_2/2, t_n + h/2)$$

$$k_4 = f(x_n + hk_3, t_n + h)$$

Para programar el método numérico se utilizó el software Vpython con una librería T-kinter.

Para la evaluación del modelo matemático se fijaron parámetros iniciales tales como: concentraciones, rango de tiempo, ΔH (entalpía de formación), A (concentración de la solución $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$), R (constante de los gases ideales $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T (Temperatura siendo una función polinomial de ajuste de acuerdo a las gráficas de temperatura figura 11) y finalmente **a** y **b** siendo coeficientes para evaluar k_2 y k_3 .

Los datos experimentales para la solución S_1 y S_2 se muestran en las tablas 7 y 8 respectivamente.

Tabla 7. Datos experimentales para S₁ fuera del equilibrio.

| Parámetros | Concentración inicial | ΔH_1 Kj/mol | ΔH_2 Kj/mol | ΔH_3 Kj/mol |
|--|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| [X] | 6.3*10 ⁻² | -124.400 | ----- | 107.989 |
| [Y] | 3.6*10 ⁻² | -124.400 | -206.572 | ----- |
| F(T)= 24.95+9.38E-4t-5.36E-8t ² | | | | |
| Tiempo de evaluación: 0 a 80 minutos | | | | |
| Constante de gases ideales R=8.314J/mol. | | | | |

Tabla 8. Datos experimentales para S₂ fuera del equilibrio.

| Parámetros | Concentración inicial | ΔH_1 Kj/mol | ΔH_2 Kj/mol | ΔH_3 Kj/mol |
|---|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| [X] | 0.0636 | -124.400 | ----- | 107.989 |
| [Y] | 0.036 | -124.400 | -206.572 | ----- |
| F(T)= 23.21+2.40E-4t+1.102E-7t ² | | | | |
| Tiempo de evaluación: 0 a 80 minutos | | | | |
| Constante de gases ideales R=8.314J/mol. | | | | |

Al igual que el sistema en equilibrio, los coeficientes **a** y **b** son la elección de valores donde el sistema es óptimo. La figura 21, muestra el comportamiento del cambio de concentraciones de [x] e [y] para S₁ (graficas A y B) y S₂ (graficas C y D),

Donde se puede observar:

- Un comportamiento exponencial para las gráficas A, B, C y D con **a** y/o **b =0.01, 0.1 y 1** y un decremento cuando **a y/o b=10 y 100**.

- Para las gráficas **C** y **D** en $t < 10$ minutos se presenta una concentración constante de los iones plata y nitrato, cuando se evalúa a y/o $b=100$ y 10 .

Estas observaciones son debidas a que el sistema sufre un cambio de temperatura en función del tiempo tomado en cuenta en el modelo matemático.

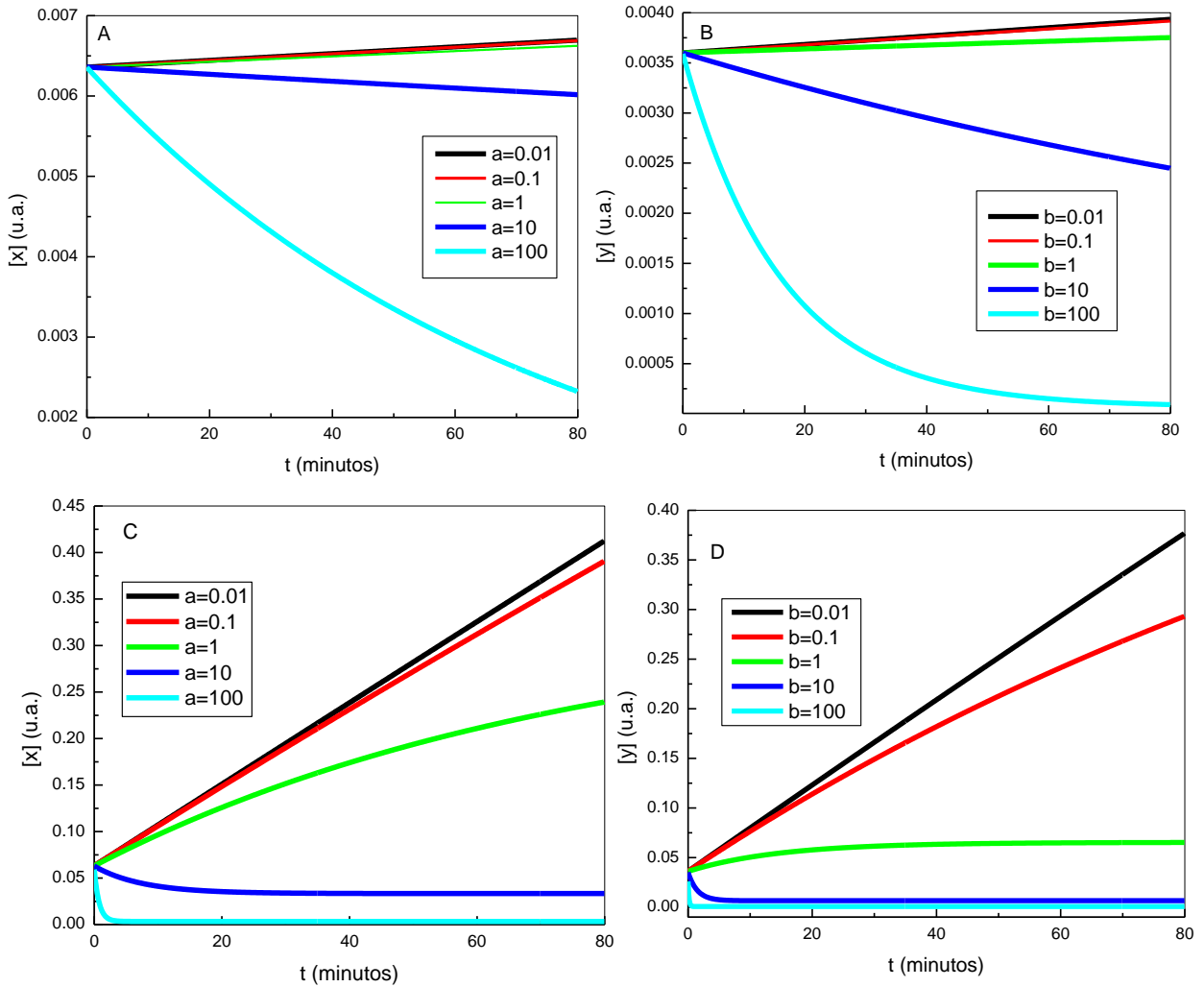


Fig.21. Comportamiento de la concentración de [X] e [Y] en un sistema fuera de equilibrio para S_1 (A y B con $a=0.001, 0.1, 0.5$ y $b=-40, -50, -60$) y S_2 (C y D con $a=0.001, 0.1, 0.5$ y $b=0.001, 0.1, 0.5$)

Ahora bien, si al modelo matemático de las ecuaciones 19 y 20 se le anexa el término de difusión (ecuaciones 21 y 22), esto permite la simulación del núcleo de plata metálica.

$$\frac{d[x]}{dt} = -k_3[x] + k_1[A] + D_x \nabla^2[x] \quad \text{ecuación 21}$$

$$\frac{d[y]}{dt} = -k_2[y] + k_1[A] + D_y \nabla^2[y] \quad \text{ecuación 22}$$

Para encontrar los valores óptimos a que la difusión debe de ser evaluada, se realiza un análisis de estabilidad, el cual muestra los valores en los cuales hay formación de patrones.

Realizando el análisis de estabilidad para la ecuación 21 tenemos:

$$\frac{d[x]}{dt} = -k_3[x] + k_1[A] + D_x \nabla^2[x] \quad \text{ecuación 22}$$

Donde

$$[x] = [x_0] + \delta[x]e^{\lambda t + ik.r}$$

Sustituyendo y evaluando la derivada

$$\delta[x]\lambda e^{\lambda t + ik.r} = -k_3 [x_0] + \delta[x]e^{\lambda t + ik.r} + k_1[A] - D_x \nabla^2 [y_0] + \delta[x]e^{\lambda t + ik.r} k^2 \quad \text{ecuación 23}$$

$$\delta[x]\lambda e^{\lambda t + ik.r} = -k_3 [x_0] + \delta[x]e^{\lambda t + ik.r} + k_1[A] + k_1 \delta[x]e^{\lambda t + ik.r} - D_x k^2 \delta[x]e^{\lambda t + ik.r} \quad \text{ecuación 24}$$

Sí

$$\frac{d[x]}{dt} = 0$$

Tenemos

$$\delta[x]\lambda e^{\lambda t + ik.r} = \{[k_1 \delta[x] - D_x k^2 \delta[x]e^{\lambda t + ik.r}}\}$$

$$\lambda = k_1 - D_x k^2 \quad \text{ecuación 25}$$

Así, la función de la ecuación 25, permite calcular la relación de dispersión. La grafica de la figura 22, muestra que los valores donde se puede encontrar formación de valores es cuando $D_x = 0.5$ y 1.0 , $D_y = 0.0001$ sirve para formar un plano y conocer el valor máximo de k permitido.

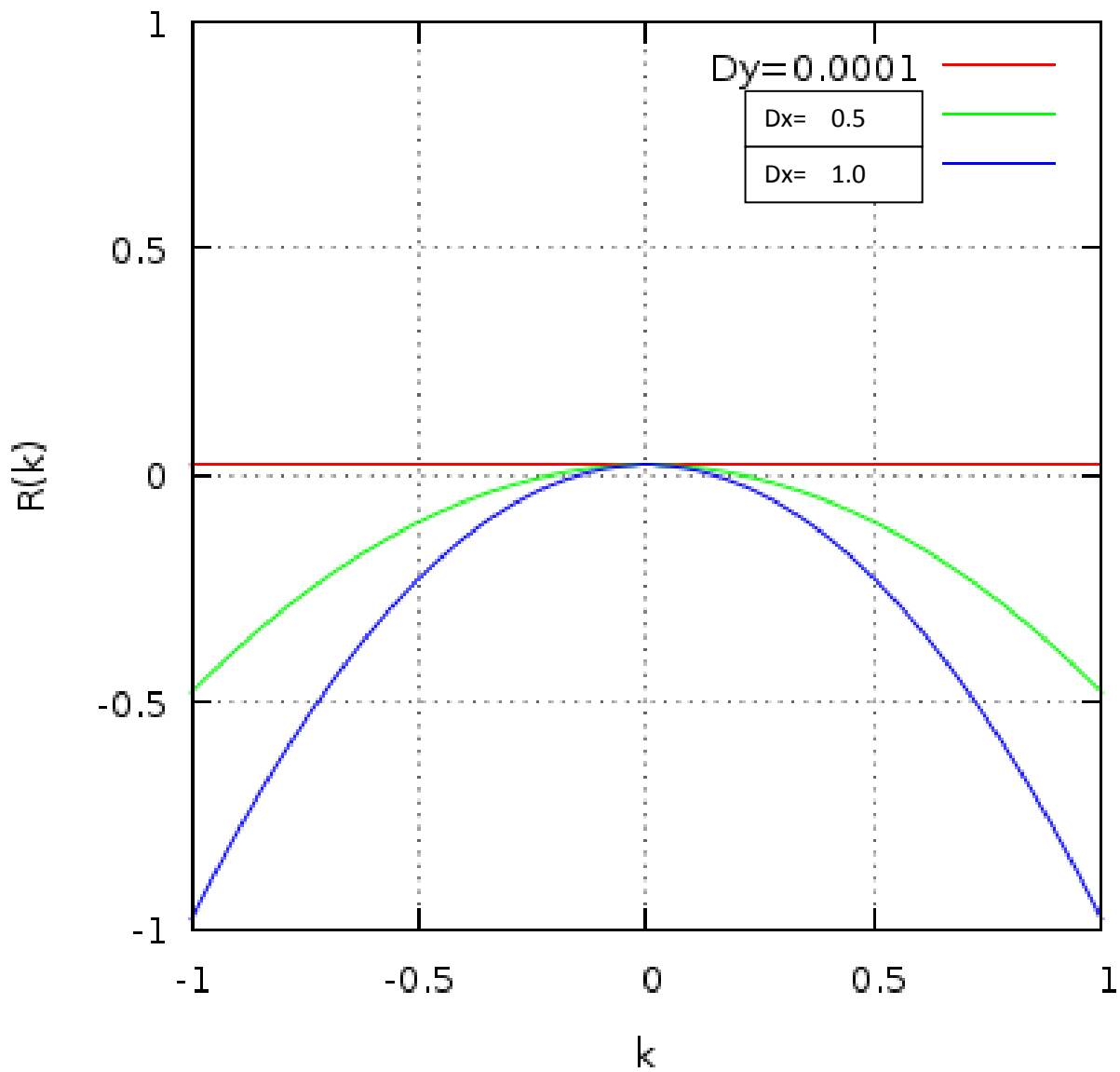


Fig.22. Relación de dispersión de la función $\lambda = k_1 - D_x k^2$

Con el valor de difusión de 0.5 se programó el modelo matemático (ecuaciones 21 y 22), tomándose en consideración la fluctuación térmica causada por la temperatura de la fuente de luz ultravioleta.

La figura 23, muestra la nucleación del sistema sin considerar las fluctuaciones térmicas para valores de $a= 0.01, 0.1, y 1$, donde se puede observar la formación de una semilla esférica que al transcurrir el tiempo aumenta su radio.

La figura 24, muestra la nucleación de plata metálica tomando en cuenta las fluctuaciones térmicas, donde A tiene un comportamiento muy similar a las simulaciones de la figura 23, sin embargo en B a partir del tiempo 40, las fluctuaciones térmicas, comienzan a deformar el núcleo para que en un tiempo de 80 minutos el núcleo tenga la formación de arista laterales. Finalmente en C se comienza con una semilla que se observa semiesférica y termina sin una morfología definida.

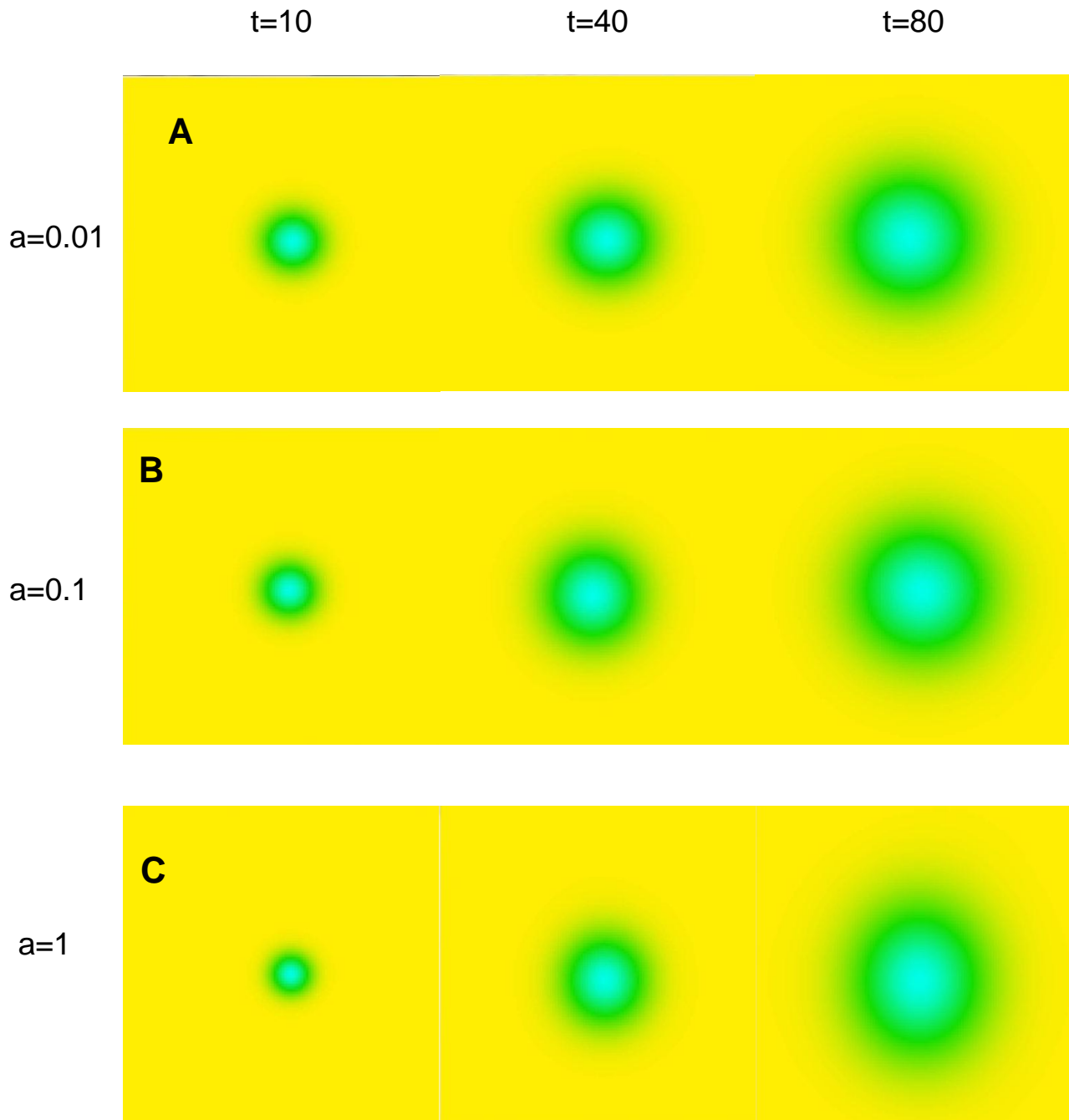


Fig. 23. Nucleación de plata metálica para un sistema fuera de equilibrio sin considerar fluctuaciones térmicas a tiempos de 10,40 y 80 minutos.

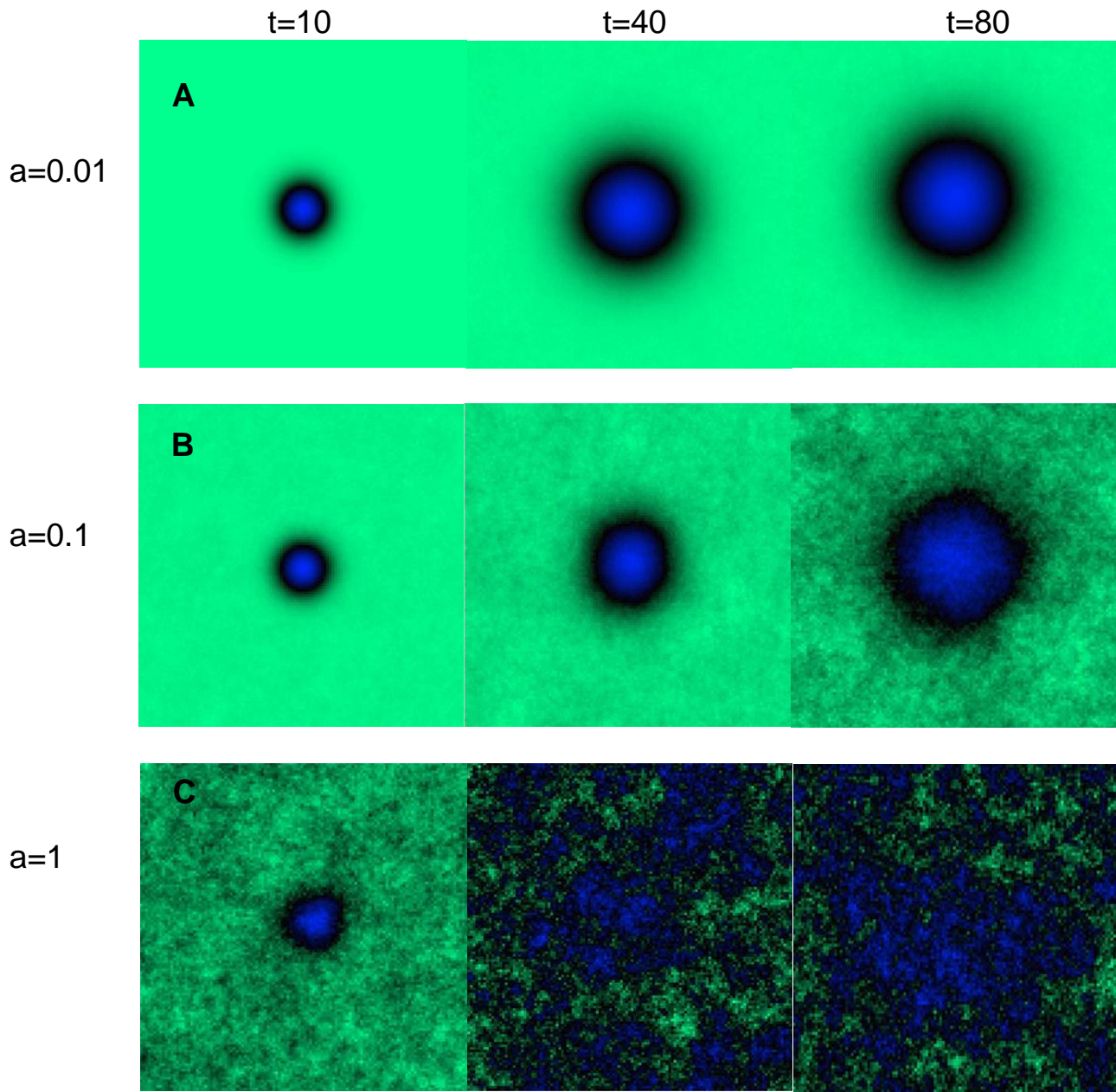


Fig. 24. Nucleación de plata metálica para un sistema fuera de equilibrio considerando las fluctuaciones térmicas a tiempos de 10,40 y 80 minutos.

3.12 Modelo de crecimiento de AgNPs (Ecuación de Ginzburg-Landau)

El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y microscopia de Transmisión Electrónica (TEM), mostró la formación de diferentes morfologías tales como: pseudo-cubos, tetraedros y pentágonos respectivamente.

La formación de pseudo-cubos y pentágonos puede ser explicada usando la ecuación de Ginzburg-Landau (ecuación 4) resuelta por el método de transformada rápida de Fourier (FFT) (ecuación 10) con condiciones iniciales aleatorias y condiciones de frontera periódicas, estos patrones fueron obtenidos discretizando una cuadrícula de tamaño de malla $\Delta t = 1$ con 256×256 nodos, y con número de onda crítica ajustado a $q_0 = 2\pi/g_0$ donde $g_0 = 8\Delta x$. La figura 25 corresponden a los patrones donde $g = 1/8$, $\alpha = -0.4$, $M = 0.25$ y $T = 1700$ (u.a.). Estos parámetros modulan las fuerzas del término lineal $|\nabla\phi|^2$ de la ecuación 4.

Cuando el sistema tiene un comportamiento de fases moduladas el término $|\nabla\phi|^2/2$ no tiene contribución en $F_{Equivalent}[\phi]$. Así la contribución solo es debido a los términos no lineales de $F_{Equivalent}[\phi]$. El término g se atribuye a la presencia de una fuente externa (asociada a la lámpara UV en la síntesis), si $g \neq 0$ existe una ruptura de la simetría, formando fases de segregación de nanopartículas comenzando con la nucleación para más tarde con el estado de crecimiento cristalino de partículas nanoestructuradas con escala micrométrica.

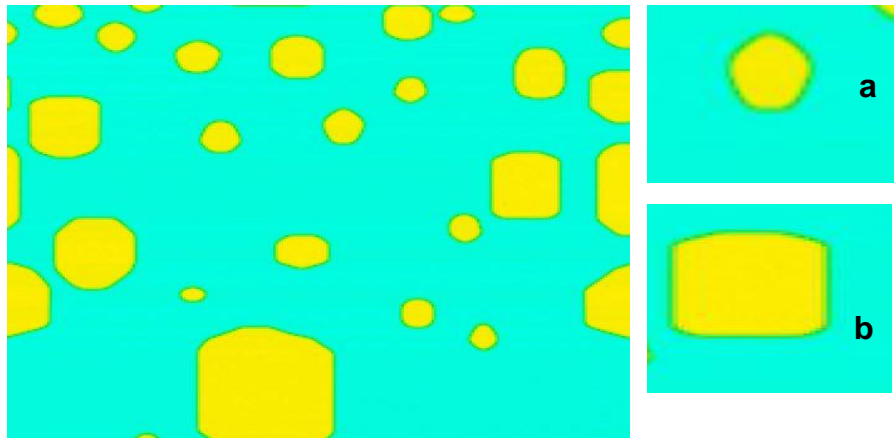


Fig. 25. Solución de la ecuación de Ginzburg-Landau con parámetros $\alpha=-0.4$, $M= 0.25$, $\lambda=1$ y $T=1700$ (u.a.) a) Formación de pentagonos y b) formación de seudocubos.

3.13 AgNPs como agente antimicrobiano

Para estudiar el mecanismo de acción de las nano-partículas de plata en bacterias, se desarrollaron cepas de *E.coli* en medio de cultivo Mueller Hilton figura 26.



Fig. 26. Cultivo de bacteria *E.Coli* en medio M.H.

Las probetas del sistema epoxi-AgNPs fueron sometidas a la prueba antimicrobiana con la bacteria *E.coli*, donde se observó que no inhibieron el crecimiento de esta bacteria en ninguna de las concentraciones de AgNPs figura

25. Aunque existen reportes a cerca de la inhibición que presenta las nanopartículas de plata para la bacteria E. coli, el resultado de que esta prueba fuera negativo, se debió a que el depósito de AgNPs no fue el conveniente ya que quizá no quedaron los suficientemente expuestas en la superficie para lograr la inhibición.

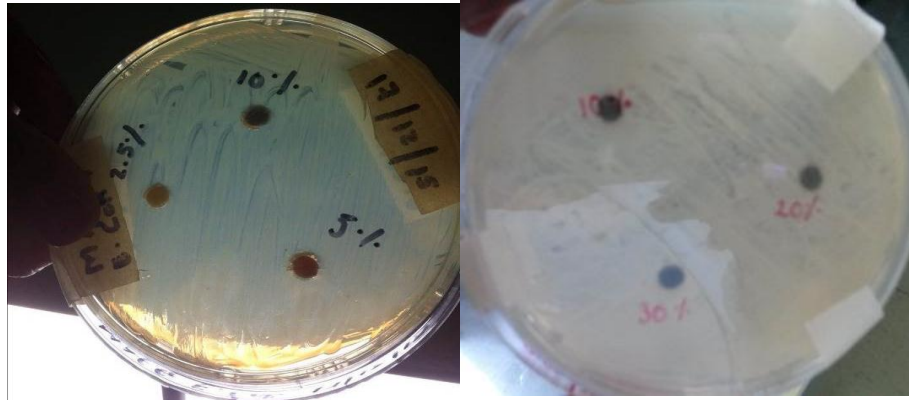


Fig. 27. Exposición de probetas RESINA-AgNPs en bacteria E.coli

Capítulo 4

Conclusiones

Conclusiones

- El método de síntesis por foto-reducción produce partículas nano-estructuras de plata debido a las reacciones oxido-reducción involucradas durante la síntesis.
- El PVP en la síntesis sirve como un agente estabilizante, cambiando el tamaño y forma de las nanopartículas.
- La simulación molecular permite validar el mecanismo de foto-reducción para la obtención de plata metálica, haciendo uso de parámetros teóricos tales como: Energía de orbitales moleculares (HOMO y LUMO), potencial químico, dureza y electrofilia.
- A partir del mecanismo de reacción se propuso un modelo matemático que describe el cambio de concentraciones durante el tiempo de síntesis para los iones Ag^+ y NO_3^- para a) un sistema en equilibrio y b) un sistema fuera de equilibrio tomando en cuenta la ecuación de Arrhenius.
- A partir del modelo matemático fuera de equilibrio se puede simular la formación de la semilla para la nucleación de plata metálica
- La deformación del núcleo se ve afectada por las fluctuaciones térmicas.
- La ecuación de Ginzburg-Landau permitió reproducir las morfologías pseudo-cúbicas y pentagonales

- El método de deposición de AgNPs es el sistema Epoxi no es el óptimo, debido a que las AgNPs no quedan lo suficientemente expuestas en la superficie para lograr una inhibición antibacterial.
- Finalmente, a modo de conclusión general: se propone un modelo matemático - molecular a partir de realizar experimentos, los cuales son la base de un mecanismo de reacción obtenido por simulación molecular AB INITIO. El modelo explica a tres escalas diferentes lo que ocurre en el proceso de síntesis por fotorreducción de nanopartículas plata. En la escala molecular (Tabla 5), se explica la formación de las moléculas principales que intervienen en la síntesis y el aumento de temperatura y pH debido a la fuente de energía externa en forma de luz ultravioleta. En la etapa de nucleación por agrupamiento de moléculas (Fig. 23), se construyen ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales lineales para los iones de plata y nitrato que explican como la concentración de iones aumenta mientras las velocidades de reacción son pequeñas, mientras que las concentraciones de iones disminuye si la velocidad de reacción aumenta. Este comportamiento es típico en los sistemas en equilibrio químico, pero en los sistemas fuera de equilibrio el comportamiento es contra-intuitivo y también lo contemplan nuestro modelo. Posteriormente, se agrega la difusión a las ecuaciones diferenciales ordinarias para los iones, como una condición para satisfacer la ley de conservación de la masa (ecuación de continuidad) y la ley de Fick. Las soluciones numéricas obtenidas de estas ecuaciones diferenciales parciales lineales, muestran que el proceso de

nucleación es un proceso dependiente de la temperatura y al aumentar este parámetro rompe la simetría esférica del núcleo que en estado de equilibrio la teoría predice su existencia. La escala de crecimiento de los núcleos formados, finalmente obedecen a comportamientos no lineales descritos por la ecuación de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo (Fig.25). Los parámetros de control como, la movilidad, el potencial químico, la energía externa y la temperatura de la reacción química son responsables de modular la morfología del crecimiento de las nanopartículas de plata.

BIBLIOGRAFIA

1. Murayama H., Hashimoto N.; Tanaka H. (2009). *Ag triangular nanoplates synthesized by photo-induced reduction: Structure analysis and stability*. Chemical Physics Letters, 482, 291-295.
2. Jones P.M. and Dunn S. (2007). *Photo-reduction of silver salts on highly heterogeneous lead zirconate titanate*. Nanotechnology, 18.
3. *Theory and Modelling in Nanoscience*, Report of the May 10–11, 2002, Workshop Conducted by the Basic Energy Sciences and Advanced Scientific Computing Advisory Committees to the Office of Science, Department of Energy, USA. *Control and System Integration of Micro and Nano-Scale Systems*, Report from the National Science Foundation workshop March 29–30, 2004.
4. Peiró, A. (2003). *Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves*. Universidad Autónoma de Barcelona. España.
<http://biblioteca.universia.net/ficha.do?id=19712>
5. Brown Theodore L., cols. (2009). *Química, la ciencia central*, décimo primera edición, PEARSON EDUCATION, México. ISBN: 978-607-442-021-0. pp1240
6. Dorsett, H., White, A.(2000). *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods suitable for use with Energetic Materials*. DSTO-GD-0253.

7. Vladimir Vanag K., Epstein Irving R. (2001). *Pattern Formation in a Tunable Medium: The belousov-Zhabotinsky Reaction in an Aerosol OT Microemulsion*. Physical Review Letters 87, 22.
8. J.K. Hale, L.A. Pelletier, and W.C. Troy. (2002). *Exact homoclinic and heteroclinic solutions of the Gray-Scott model for autocatalysis*. SIAM Journal of Applied Mathematics. vol. 61 no. 1 pp. 102-130
9. Pecora, L. M. and Carroll, T. L. (1990). *Synchronization in Chaotic Systems*, Phys. Rev. Lett. 64, 821.
10. Pelayo M. (2007). Propiedades antimicrobianas de la plata. Eroski Consumer. <http://www.consumer.es/seguridadalimentaria/cienciatecnologia/2007/12/04/172396.php>
11. Morones, J.R. et al. (2005). *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. Nanotechnology, 16, 2346–2353.
12. Sondi, I., and Salopek-Sondi, B. (2004) .*Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a study on E. coli as a model for gram-negative bacteria*. J. Colloid Interface Sci, 275, 177–182.
13. Sanjuan, Miguel A.F., Casado Vázquez J. M. (2005). *Dinámica no lineal Orígenes y Futuro*. Física para todos/física no mundo, RUISF Enero.
14. Yoon, K. Y. et al. (2008). *Antimicrobial Characteristics of Silver Aerosol Nanoparticles against Bacillus subtilis Bioaerosols*. Environmental Engineering Science 25, 289.
15. Shrivastava, S. et al. (2007). *Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles*. Nanotechnology, 18, 1-9.

16. Panacek, A. et al (2006). *Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity*. J.Phys.Chem.B, 110, 16248-16253.
17. Akhavan, A.; Sheikh, N.; Beteshobabrud, R. (2010). *Polymethylmethacrylate/Silver Nanocomposite Prepared by γ -Ray*. J. of Nuclear Sci. and Tech.50, 80-84.
18. St. Clair, A.K., Taylor, L.T. (1983). *A comparison of physical and mechanical properties of polyimide films containing different metal ions*. J. Appl. Polym. Sci. 28, 2393-2400.
19. Nakao, Y. (1995). *Noble metal solid sols in poly (methyl methacrylate)*. J. Colloid. Interf. Sci. 171, 386-391.
20. Kunz, M.S., Shull, K.R., Kellock, A.J. (1993). *Colloidal gold dispersions in polymeric matrices*. J.Colloid. Interf. Sci. 156, 240-249.
21. Saito, R. S., Okamoto, K. (1993). *Introduction of colloidal silver into poly (2-vinyl pyridine) microdomains of microphase separated poly (styrene-b-2-vinyl pyridine) film: 3. Poly (2-vinyl pyridine) spherical microdomain*. Polymer, 34, 1189-1195.
22. Zhang Xiao. (2013 June 6). *Antimicrobial Coatings for Advanced Coatings for Polymers MedTech and Electronics Surface Technology Group SIMTech*.
23. Samuel, U. y Guggenbichler, J.P. (2004). *Prevention of catheter-related infections: the potential of a new nano-silver impregnated catheter*. International Journal of Antimicrobial Agents, (23, Supplement 1), 75-78.

24. Chaloupka, K., Malam, Y. y Seifalian, A.M. (2010). *Nanosilver as a new generation of nanoprodukt in biomedical applications, Trends in Biotechnology*, 28, 580-588.
25. Rocha Ortega P.A. (2006). *Modelamiento y simulación molecular utilizando paquetes computacionales como instrumento de cálculo de diferentes propiedades energéticas y eléctricas para la predicción del comportamiento de diferentes clases de moléculas*. Tesis de licenciatura. UIS. México.
26. C. Mena Rojas., Chigo Anotá E. (200). Investigación por simulación molecular de las propiedades electrónicas del platino. *Superficies y vacío*, 22(3), 11-14.
27. P. M. Chaikin, T. C., (1995). *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press
28. L. Berthier, J. L. Barrat, J. Kurchan, Response function of coarsening systems, *Eur. Phys. J. B* 11 (1999) 635-641.
29. M. C. Cross, D. Merion, Yahai Tu, Chaotic domains: A numerical investigation, *Chaos* 4 (1994) 607-619
30. Lawrence Drew W., Barry Richard A.L., Sherris John C. (1972). Reliability of the Kirby-Bauer Disc Diffusion Method for Detecting Methicillin-Resistant. *American Society for Microbiology*, 2(24), 240-247.
31. Wolfgang H., Nguyen T.K., Jenny Aveyard. (2007). Determination of size and concentration of gold Nanoparticles from UV-VIS Spectra. *Anal Chem*, 79, 4215-4221.