Alexander Córdoba^{1,2}, Manuel Palencia^{1*}

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

² Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s. Barranquilla - Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Graphical abstract

Development of nanostructured crosslinkers with antimicrobial properties for free-radical polymerization

Abstract

Silver nanoparticles (AgNPs) are nanostructured materials with antimicrobial properties. Bactericide activity has been explained by two mechanisms, the first one, AgNPs act as silver ions reservoir, whereas, in the second, the core of Ag^0 acts as active agent. Incorporation of AgNPs to polymer is a strategy to improve the properties of material, but at the same time, to give antimicrobial properties to polymer phase. However, release of AgNPs from polymer to environment by washing, diffusion or phase segregation should be avoided; in addition, in order to obtain homogeneous properties for all polymer phase, an adequate dispersion of particulate material should be achieved. An alternative for this is the incorporation of reactive units able to covalently link to polymer during synthesis stage. These reactive units are AgNPs with polymerizable molecules by free-radical

Keywords

Silver nanoparticle
Polymerization
Nanostructuration
Bactericide

polymerization, therefore, these substances can be recognized as nanostructured crosslinkers. The objective of this work was to develop nanostructured crosslinkers based on AgNPs for free-radical polymerizations.

Desarrollo de entrecruzadores nanoestructurados con propiedades antimicrobianas para polimerizaciones via radicales libres

Resumen

Las nanopartículas de plata (AgNPs) son materiales nanoestructurados con propiedades antimicrobianas. La actividad bactericida se ha explicado mediante dos mecanismos, en el primero, las AgNPs actúan como reservorio de iones plata, mientras que, en el segundo, es el núcleo de Ag^0 el que actúa como agente activo. La incorporación de AgNPs a polímeros es una estrategia que busca mejorar las propiedades del material, pero al mismo tiempo, otorgar propiedades antimicrobianas a la fase polimérica. Sin embargo, se debe evitar la liberación de las AgNPs desde el polímero hacia el entorno por lavado, difusión o segregación de fases, así como también, se debe lograr una adecuada dispersión del material particulado para producir una fase con propiedades relativamente homogéneas. En este sentido, una alternativa es la incorporación de unidades reactivas capaces de enlazarse covalentemente al polímero durante la etapa de síntesis. Estas unidades reactivas son AgNPs con moléculas polimerizables via radicales libres sobre su superficie, por lo tanto, pueden ser denominadas entrecruzadores nanoestructurados. El objetivo de este trabajo fue desarrollar entrecruzadores nanoestructurados basado en AgNPs y que puedan ser polimerizados via radicales libres.

Palabras claves

Nanopartículas de plata
Polimerización
Nanoestructuración
Bactericida

Recived: 01-04-2017

Accepted: 20-04-2017

Publishing date: 15 - May - 2017

Revision Code: 20170401-MFMC [Pag. 54-64]

Corresponding author:

manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Desarrollo de entrecruzadores nanoestructurados con propiedades antimicrobianas para polimerizaciones via radicales libres

Alexander Córdoba^{1,2}, Manuel Palencia^{1*}

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

² Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s. Barranquilla - Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Resumen

Las nanopartículas de plata (AgNPs) son materiales nanoestructurados con propiedades antimicrobianas. La actividad bactericida se ha explicado mediante dos mecanismos, en el primero, las AgNPs actúan como reservorio de iones plata, mientras que, en el segundo, es el núcleo de Ag⁰ el que actúa como agente activo. La incorporación de AgNPs a polímeros es una estrategia que busca mejorar las propiedades del material, pero al mismo tiempo, otorgar propiedades antimicrobianas a la fase polimérica. Sin embargo, se debe evitar la liberación de las AgNPs desde el polímero hacia el entorno por lavado, difusión o segregación de fases, así como también, se debe lograr una adecuada dispersión del material particulado para producir una fase con propiedades relativamente homogéneas. En este sentido, una alternativa es la incorporación de unidades reactivas capaces de enlazarse covalentemente al polímero durante la etapa de síntesis. Estas unidades reactivas son AgNPs con moléculas polimerizables via radicales libres sobre su superficie, por lo tanto, pueden ser denominadas entrecruzadores nanoestructurados. El objetivo de este trabajo fue desarrollar entrecruzadores nanoestructurados basado en AgNPs y que puedan ser polimerizados via radicales libres.

Palabras Claves

Nanopartículas de plata
Polimerización
Nanoestructuración
Bactericida

1. Introducción

La nanotecnología es una de las áreas de investigación de mayor auge en los últimos años, logrando avances en un amplio espectro de disciplinas. En particular, en el campo de los polímeros, los avances en nanotecnología han permitido el progreso de tecnologías relacionadas con la liberación de fármacos mediante nano-encapsulación, catalizadores poliméricos nano-estructurados para celdas de combustibles, sensores basados en multicapas poliméricas, litografía de

nanoimpresión, entre muchos otros. Para lograr esto, se han desarrollado muchas estrategias de nanoestructuración y obtención de estos materiales como mezclas de polímeros o nanocompuestos (desde mezclado directo, formación *in situ* hasta incorporación química) [1-5].

Los nanocompuestos son materiales donde al menos una de sus fases se encuentra en la escala nanométrica (1-100 nm) [6]. En este caso, los nanocompuestos poliméricos consisten en nanopartículas (NPs) dispersas en una matriz polimérica. Así, la adición de NP inorgánicas a

polímeros da como resultado, en muchos casos, un material con características multifuncionales de más alto rendimiento comparado con los compuestos poliméricos tradicionales. En este sentido, la inmovilización de las NPs ha sido objeto de numerosos estudios relacionados con el diseño de polímeros nanoestructurados, cristales coloidales bioactivos, materiales ópticos, nuevos catalizadores soportados, látex impresos molecularmente con cápsulas inorgánicas, ensayos de inmunodiagnóstico, quimio- y biosensores, sistemas porosos híbridos para la ciencia y la tecnología de separación, entre otros [7-14].

Según la naturaleza de las NPs, estas pueden proveer a los sistemas poliméricos novedosas propiedades, por lo que la elección de las NPs se define en función de la aplicación de destino. Por ejemplo, las partículas metálicas mejoran la conducción de electrones o alteran las propiedades ópticas de las capas y dispositivos de detección; en la catálisis, la inmovilización de NPs metálicas en polímeros mostraron ser altamente efectivos en la reducción del oxígeno o la oxidación de metanol [7-16]. Se han utilizado un gran número de tipos de NPs para la funcionalización de polímeros, sin embargo, entre las más utilizadas se encuentran las NPs de plata (AgNPs). Esto se debe principalmente a sus propiedades eléctricas, ópticas, catalíticas, y en particular, a sus propiedades antimicrobianas, las cuales han sido ampliamente estudiadas en sistemas coloidales [17-21].

La inmovilización de NPs metálicas sobre soportes de polímero se puede clasificar en dos métodos generales: (1) Mediante síntesis *in situ*, la cual implica atrapar cationes metálicos en las cadenas de un polímero seguido de reducción con agentes reductores comunes; en este método se favorece la dispersión de las NPs dentro de la matriz polimérica previniendo la formación de agregados, además puede conducir a un tamaño reducido de NPs con una distribución de tamaños estrecha y una forma bien definida. (2) Mediante la incorporación de NPs prefabricadas e inmovilizadas a través de interacciones físicas o químicas al polímero; sin embargo, usualmente este método necesita una modificación preliminar de la superficie de las NPs para lograr un buen acoplamiento con la matriz [22-23].

Además, se pueden destacar tres estrategias de modificación superficial de NPs: (1) Tratamientos químicos, en los cuales se modifica un material por medio de reacciones químicas con moléculas de

interés sobre la superficie, lo cual puede mejorar la estabilidad de la dispersión de NPs en diversos medios líquidos. (2) Injerto de polímeros sintéticos o nanocompuestos orgánico-inorgánico, la cual se basa en mejorar la funcionalidad química de la NP mediante el injerto de polímeros. Dependiendo si las cadenas poliméricas reaccionan directamente en la superficie de las NPs o con grupos anclados a la misma se le conoce como “injerto a” (grafting to) o “injerto desde” (grafting from). (3) técnicas de intercambio de ligando, en estas técnicas se busca intercambiar los ligandos provenientes de la síntesis con un ligando más adecuado para la posterior utilización, esto se puede realizar por medio de cambios de temperatura, aplicación de luz UV o simplemente jugando con la afinidad de los diferentes ligandos [24].

El objetivo de este trabajo fue desarrollar entrecruzadores nanoestructurados basado en AgNPs y que puedan ser polimerizados via radicales libres. Así, estas sustancias permitirían la nanoestructuración de los polímeros mediante la adición de las mismas durante el proceso de síntesis.

2. Sección experimental

2.1. Síntesis y funcionalización de AgNPs

Para las síntesis de las AgNPs se utilizó nitrato de plata (AgNO_3 , 0.5 M, Sigma) como fuente de iones plata, ácido acrílico (CH_2CHCOOH , 99 %, Sigma) como agente estabilizante y borohidruro de sodio (NaBH_4 , 99 %, Sigma) como agente reductor.

Se tomaron 45 mL de AgNO_3 (3.3×10^{-4} M) a los cuales se le adicionaron 3 mL de ácido acrílico y se agitó por 10 min. Posteriormente, se adicionaron 2 mL de NaBH_4 y se dejó reaccionar el sistema por 1 hora con agitación suave. Para estos experimentos se utilizaron tres concentraciones de ácido acrílico (0.04, 0.02 y 0.01 M) y 4 relaciones molares de $\text{Ag}:\text{BH}_4^-$ (1:3, 1:5, 1:10, 1:20). La estabilidad de cada entrecruzador nanoestructurado polimerizable (ENP) se estudió por análisis de la resonancia del plasmón superficial en espectros de UV-Vis en el tiempo, usando un espectrofotómetro UV-1700 Pharmaspec Shimadzu. Además, la distribución de tamaños se determinó por dispersión dinámica de luz (DLS). Las dispersiones obtenidas se concentraron en una centrifuga Hettich Universal 320R por 5 horas a 5000 rpm a 15 °C, el sobrenadante se extrajo por decantación y el precipitado se

diluyó a un volumen total de 5 mL.

2.2. Síntesis de polímeros entrecruzados nanoestructurados

Los polímeros nanoestructurados se sintetizaron vía radicales libres a partir de los monómeros vinílicos: estirensulfonato de sodio, N-(4-vinilbencil)-N-metil-D-glucamina, N-vinilbencil-N-trietil amonio. Como iniciador y entrecruzador se utilizaron persulfato de amonio (98 %, Sigma) y N,N'-metilenbisacrilamida (99 %, Sigma), respectivamente. Para llevar a cabo las síntesis se disolvió 1.0 g de cada monómero en 3.0 mL del EPN junto con el iniciador y el entrecruzador al 3 y 10 % molar con respecto al monómero, en ese orden; la mezcla se dejó reaccionar a 80 °C por 5 horas. Una ilustración general de la reacción se muestra en la Figura 1. Cabe destacar que solo se utilizó el agua contenida en la dispersión de NPs como solvente de toda la reacción. Para el caso del estirensulfonato fue necesario utilizar atmósfera de nitrógeno para desactivar el inhibidor de polimerización.

La información estructural de los polímeros nanoestructurados se obtuvo por espectroscopia FT-IR y RMN de ^{13}C en estado sólido (Bruker 400 UltraShield). Además, la composición porcentual de los elementos carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) en los polímeros se obtuvo utilizando un equipo de análisis elemental CHN Analyzer Flashen 1112 Series. En cada caso se realizó una

comparación con sus polímeros homólogos sin nanoestructurar.

2.3. Evaluación de la actividad antimicrobiana

La actividad antibacteriana de los polímeros sintetizados se evaluó contra *E. Coli* y *S. Aureus* los cuales corresponden a bacterias gram negativa y gram positiva, respectivamente. Se utilizó Tryptone soya como medio de cultivo para el crecimiento bacteriano, en su preparación 30 g del producto se disolvieron en 1.0 L de agua destilada. Tanto el caldo como todos los utensilios y recipientes utilizados se esterilizaron a 120 °C por 60 min en autoclave. El caldo esterilizado se inoculó y se puso en contacto con cada material, posteriormente, se incubó a 37 °C por 24 horas. La cuantificación de las unidades formadoras de colonia (UFC) en cada lote de experimentos se obtuvo utilizando la escala de turbidez de McFarland (donde 0.5 McFarland equivalen a 10^8 UFC/mL a 625 nm). Para llevar a cabo este procedimiento se utilizó una suspensión de sulfato de bario como estándar de turbidez. Para ello, se prepararon diferentes soluciones de cloruro de bario (BaCl_2) y se llevaron a la concentración deseada agregando ácido sulfúrico (H_2SO_4). La cuantificación se realizó por espectrofotometría. La realización de estos experimentos se hizo por triplicado, utilizando sorbitol y ampicilina como control positivo y un control negativo, respectivamente.

Figura 1. Esquema general de las reacciones de polimerización vía radicales empleadas para la evaluación de los entrecruzadores nanoestructurados.

Figura 2. Espectros de ultravioleta de los ENP sintetizados con 0.01, 0.02 y 0.04 M de ácido acrílico y una relación $\text{Ag}:\text{BH}_4^-$ de 1-3, 1-5, 1-10 y 1-20 en el tiempo.

3. Resultados

3.1. Síntesis del entrecruzador nanoestructurado polimerizable (ENP)

En esta etapa se buscó sintetizar un ENP con las siguientes características: (1) estar constituido por una parte orgánica y una parte inorgánica nanoestructurada, (2) la parte orgánica debe tener la capacidad de participar en reacciones de polimerización por más de un punto de enlace, (3) el componente inorgánico debe poseer propiedades antimicrobianas y (4) todo el sistema debe ser fácilmente dispersable en fase acuosa.

A continuación, se muestran los resultados más relevantes y satisfactorios. Los espectros UV-vis de los ENPs sintetizados se muestran en la Figura 2. Se puede observar a partir de los resultados que, en todas las condiciones estudiadas de tiempo, concen-

tración de monómero y relación $\text{Ag}:\text{BH}_4^-$ se obtuvieron los nanomateriales buscados; sin embargo, la estabilidad de estos fue claramente diferente y, por lo tanto, dependiente de la composición en la alimentación del reactor. Lo anterior se evidenció mediante la disminución del máximo de absorción de la banda de resonancia del plasmón superficial en el tiempo (ver Figura 3). Así, las condiciones de mayor estabilidad se obtuvieron cuando se utilizó 0.02 M de ácido acrílico y las relaciones 1:5 y 1:20 de $\text{Ag}:\text{BH}_4^-$. La síntesis de las AgNPs puede describirse mediante dos etapas, una de nucleación en la cual se forman las "semillas" o núcleos primarios de crecimiento, y otra de crecimiento o agregación, en la cual pueden ocurrir: transferencia de átomos de Ag^0 desde la fase acuosa a la superficie de los núcleos, colisiones entre cúmulos de Ag^0 , entre átomos o entre átomos y cúmulos de partículas [25].

Figura 3. Máximo de absorción de la resonancia del pasmón de los ENPs sintetizados con 0.01, 0.02 y 0.04 M de ácido acrílico y una relación Ag:BH₄⁻ de 1-3, 1-5, 1-10 y 1-20 en el tiempo.

Ahora bien, de acuerdo con la Teoría de Mie [26], si el número de partículas no cambia durante la etapa de crecimiento, la posición de la banda del plasmón debe desplazarse hacia longitudes de onda mayores y, por tanto, la evolución temporal del máximo de absorbancia puede emplearse para determinar si la concentración de partículas en el sistema permanece constante. Así mismo, dependiendo del mecanismo de crecimiento dominante, pueden apreciarse desplazamientos característicos. En particular, la presencia de iones Ag⁺ en la interfase partícula-solvente y su consecuente reducción en su superficie se ponen de manifiesto mediante un desplazamiento de la banda de plasmón superficial hacia longitudes de ondas menores acompañadas de un incremento en el máximo de absorbancia y una disminución de su ancho. A partir de nuestros resultados, con excepción de los experimentos a relación 1:10 Ag:BH₄⁻, se evidenció un desplazamiento de la banda del plasmón hacia longitudes de onda mayores a medida que se aumentó el contenido de ácido acrílico en el sistema, este desplazamiento fue más marcado a tiempos mayores. En consecuencia, con excepción del experimento anteriormente indicado, los

resultados sugieren que un aumento en la concentración de ácido acrílico se asocia con una mayor concentración de partículas en dispersión y, a una concentración constante de plata, este efecto se traduce en un menor tamaño. Por otro lado, la evolución temporal de la banda del plasmón ilustrada en la Figura 3 pone de manifiesto un desplazamiento hacia longitudes mayores, así como también, una progresiva disminución del máximo de absorbancia, sugiriendo que la etapa de crecimiento no es completamente finalizada y las partículas siguen aumentando su tamaño hasta su completa estabilización (solo alcanzada en los experimentos con relaciones 1:5 y 1:20 de Ag:BH₄⁻). El experimento a una relación 1:10 de Ag:BH₄⁻ sugiere que la estabilización de estos sistemas depende del balance de diferentes procesos asociados con el crecimiento.

Para efectos de estabilización, el mayor contenido de BH₄⁻ generaría un exceso que promovería la estabilidad de las AgNPs [27], mientras que, para contenidos menores, se tendría una alta cinética de crecimiento y una estabilidad relativamente pobre. Por el contrario, a cantidades menores, el poder reductor disminuye y el ácido acrílico logra estabi-

Figura 4. Distribución de tamaño del ENP elegido para la elaboración de los polímeros. a) En función del número de partículas, b) En función de la intensidad de luz dispersada.

Figura 5. Espectros de SERS de los polímeros nanoestructurados y sus respectivos homólogos.

lizar las partículas.

Para los fines del presente proyecto, además de poseer una relativamente alta estabilidad temporal, es deseable que los sistemas posean un relativamente alto contenido de unidades polimerizables (ácido acrílico), por lo tanto, entre las opciones de mayor estabilidad se seleccionó como el mejor resultado el sistema preparado utilizando 0,02 M de ácido acrílico y una relación de 1:5 de $\text{Ag}:\text{BH}_4^-$.

Cabe resaltar que, aunque se ha reportado la síntesis de AgNPs usando poli(ácido acrílico), copolímeros de quitosano con injertos de poli(ácido acrílico) e hidrogeles de poli(ácido metacrílico) como agentes de estabilización [28-30], los materiales obtenidos en estos trabajos pueden ser descritos como un

núcleo inorgánico en una envoltura orgánica de naturaleza polimérica, y aunque se guarde la misma configuración, la diferencia radica en que la capa orgánica de los productos obtenidos en el presente proyecto no es de naturaleza polimérica lo que, en principio, permitiría que se lleven a cabo reacciones de polimerización en la capa o cubierta orgánica.

Por otro lado, la distribución de tamaño de los ENP en la condición seleccionada se muestra en la Figura 4. Se puede observar que en su gran mayoría los nanomateriales poseen tamaño menor a 10 nm, con una media de 5.62 ± 1.61 nm de diámetro (Figura 4a.), sin embargo, se debe tener en cuenta que también hay presentes NPs de mayor tamaño con una media de alrededor de 111.9 ± 74.49 nm (Figura 4b), pero en una muy baja proporción.

3.2. Síntesis de polímeros nanoestructurados

Esta reacción se llevó a cabo mediante polimerización de los respectivos monómeros funcionales, mientras que, simultáneamente, la nanoestructuración se realizó por la adición de los ENP y su consecuente polimerización. En el presente documento se omiten las caracterizaciones por FT-IR y RMN por no ser relevantes en relación a los objetivos del trabajo (obtención de ENPs); de igual forma, por lo anterior se hará énfasis en los experimentos de verificación de la nanoestructuración.

El análisis por espectroscopia SERS de los polímeros nanoestructurados se muestra en la Figura 5. En los espectros es posible determinar las señales características de cada polímero, se encontraron las señales bases de las unidades de poliestireno a 800, 1050, 1200 y 3000 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-C, C-C (cadena), =C-H (en el plano) y -C-H, respectivamente. Además, se identificaron las señales de los grupos funcionales particulares de cada polímero, como las señales a 650 y 1150 cm^{-1} de los enlaces C-S y S=O, respectivamente, perteneciente a los polímeros NPSS y PSS. A 1400 cm^{-1} se puede observar la señal atribuida al enlace C-N de los polímeros NPVB-tEA y NPVB-NMDG. Cabe resaltar que también se encontró una señal a 1600 cm^{-1} correspondiente al enlace C=O proveniente del entrecruzador utilizado.

En SERS, como resultado de la interacción de las nanopartículas con el material, se produce una am-

plificación de las señales que depende principalmente del tamaño de la nanoestructura. En particular, la espectroscopia SERS resulta de un fenómeno nanométrico, ya que para que ésta ocurra, las partículas del metal deben ser pequeñas respecto a la longitud de onda de la luz de excitación; por ende, si esto no ocurre se debería a alguna de las siguientes situaciones: (1) No hay nanopartículas presentes o (2) las partículas presentes no son nanométricas. Por consiguiente, la evidencia de la dispersión Raman es evidencia suficiente de la presencia de estructuras metálicas de tamaño nanométrico en la fase polimérica. En nuestro caso, se observó una clara amplificación de las señales al agregar al sistema AgNPs, resaltado en la zona de bajo número de onda, el cual es afectado en mayor medida por las NPs, dejando sin ninguna duda que estas se encuentran vinculadas al material polimérico. La amplificación Raman puede explicarse mediante dos mecanismos: El mecanismo electromagnético y el mecanismo químico [61]. En primer lugar, las nanopartículas con una fuerte absorción en la longitud de onda de excitación presentarán una mayor amplificación que aquellas con una pequeña absorción. Sin embargo, la magnitud del efecto puede verse influenciada por la agregación de partículas en el interior de la fase polimérica, siendo mayor para partículas agregadas debido al acoplamiento de las nanopartículas de plata. Por otro lado, el mecanismo químico puede contribuir al efecto SERS de los materiales nanoestructurados, bajo este mecanismo la forma juega un rol predominante ya que, dependiendo de la geometría, habrá diferencias en la capacidad de absorción de los átomos de plata.

3.3. Estudio de la actividad antibacteriana

La actividad antibacteriana de los materiales poliméricos nanoestructurados se evaluó por la inhibición en el crecimiento de las cepas bacterianas. Como se muestra en la Figura 6 al poner en contacto los polímeros con las bacterias se observa una inhibición en su crecimiento. Los mejores resultados se observaron con los polímeros nanoestructurados basados en poli(estirensulfonato de sodio) (NPSS) y poli(N-vinilbencil-N-trietilamonio) (NPVB-tEA) donde se obtuvieron porcentajes de inhibición próximos al 100 %.

En todos los casos se tuvo un mejoramiento en la actividad antimicrobiana por el nanoestructu-

ramiento de los polímeros. La sinergia observada se puede explicar por la actividad, ampliamente estudiada, que presentan las AgNPs. Se propone que muy posiblemente el material nanoestructurado se adhirió a la célula de la bacteria causando la disrupción de la membrana, y posteriormente penetró en las células facilitando la entrada a las AgNPs las cuales inhiben fuertemente la actividad enzimática intracelular, lo que conduce a la muerte celular. El mecanismo de la actividad antibacteriana de las AgNPs es complejo [31], algunos autores asocian su alta actividad a que estas actúan como un banco de iones plata que son liberados dentro de la bacteria y estos interactúan con los grupos tiolos de las enzimas y proteínas causando inhibición en su función [32], hay otros que creen que las nanopartículas pueden modular la transducción de señales entre bacterias que detienen el crecimiento de las mismas [33], y por último, también proponen que la formación de radicales libres por las NPs pueden dañar la membrana celular y hacerla porosa [34].

Figura 6. Actividad antibacteriana de los polímeros contra *E. Coli* y *S. Aureus*.

4. Conclusiones

El entrecruzador polimerizable nanoestructurado (EPN) con una parte orgánica polimerizable y otra inorgánica nanoestructurada con actividad antibacteriana pudo ser obtenido mediante la reducción de iones plata con boro hidruro de sodio en presencia de ácido acrílico como agente estabilizante, el mejor resultado fue utilizando 0,02 M de ácido acrílico y una relación de 1:5 de $\text{Ag}:\text{BH}_4^-$. La dispersión obtenida en su gran mayoría posee un tamaño menor a 10 nm, con una media de 5.62 ± 1.61 nm de diámetro. Los polímeros nanoestructurados presentaron una buena actividad antimicrobiana. NPSS y NPVB-tEA tuvieron un porcentaje de inhibición de casi el 100 % contra la *E. Coli* y *S. Aureus*, mientras que el NPVB-NMDG tuvo una inhibición del 30 y 40 %, respectivamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle, y a Mindtech s.a.s. por el financiamiento suministrado. Además, agradecen al Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020) por los fondos asociados a los costos de publicación.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ningún tipo en relación a la publicación.

Referencias

- [1] W.H De Jong, P. JA Borm. Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards. *Int J Nanomedicine*. 3 (2008) 133–149.
- [2] K. Landfester, F. J. Schork, V. A. Kusuma. Particle size distribution in mini-emulsion polymerization. *C. R. Chimie*. 6 (2003) 1337–1342.
- [3] T. Audichon, B. Guenot, S. Baranton, M. Cretin, C. Lamy, C. Coutanceau. Preparation and characterization of supported $\text{RuIr}(1-x)\text{O}_2$ nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications. *Appl. Catal., B*. 200 (2017) 493–502.
- [4] D. Zhang, C. Jiang, Y. Sun, Room-temperature high-performance ammonia gas sensor based on layer-by-layer self-assembled molybdenum disulfide/zinc oxide nanocomposite film, *J. Alloys Compd.* 698 (2017) 476–483.
- [5] Y. Zhao, R. Truckenmuller, M. Levers, W. S. Hua, J. Boer, B. Papenburg, High-definition micropatterning

method for hard, stiff and brittle polymers, *Mater. Sci. Eng., C*. 71 (2017) 558–564.

- [6] P. Camargo, S. Cury, G. Kestur, F. Wypych. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater. Res.* 12 (2009) 1–39.
- [7] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng., R*. 28 (2000) 1–63.
- [8] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
- [9] H. Zou, S. Wu, J. Shen, Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 3893–3957.
- [10] F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Sci.* 282 (1998) 1111–1113.
- [11] S. Bousalem, S. Benabderrahmane, Y.Y. Cheung Sang, C. Mangeney, M.M. Chehimi, Covalent immobilization of human serum albumin onto reactive polypyrrole-coated polystyrene latex particles, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3109–3116.
- [12] S. Gupta, P. Uhlmann, M. Agrawal, S. Chapuis, U. Oertel, M. Stamm, Immobilization of silver nanoparticles on responsive polymer brushes, *Macromol.* 41 (2008) 2874–2879.
- [13] S. Gupta, M. Agrawal, P. Uhlmann, F. Simon, U. Oertel, M. Stamm, Gold nanoparticles immobilized on stimuli responsive polymer brushes as nanosensors, *Macromol.* 41 (2008) 8152–8158.
- [14] Joseph H. Koo. Polymer Nanostructured Materials for Propulsion Systems. *J. Spacecraft. Rocket.* 44 (2007) 1250–1262.
- [15] M. Antonietti. Nanostructured materials: Self-organization of functional polymers. *Nat. Mater.* 2 (2003) 9–10.
- [16] R. Gangopadhyaya, A. Dutta, A. De. Functionalized polyaniline nanowires for biosensing. *Sens. Actuators, B*. 171–172 (2012) 777–785.
- [17] J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G. Maret. Silver particles tailoring of shapes and sizes. *Cosufal*. 270–271 (2005) 340–344.
- [18] A. G. Rada, H. Abbasib, M. H. Afzalib. Gold nanoparticles: Synthesising, characterizing and reviewing novel application in recent years. *Phys. Procedia*. 22 (2011) 203–208.
- [19] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Rechenberg. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 483–496.
- [20] V. K. Vidhu, D. Philip. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron*. 56 (2014) 54–62.

- [21] J. G. McEvoy, W. Cui, Z. Zhang. Synthesis and characterization of Ag/AgCl-activated carbon composites for enhanced visible light photocatalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 702–712.
- [22] P. Dallas, V. K. Sharma, R. Zboril. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.* 166 (2011) 119–135.
- [23] S. Mahouche-Cherguia, M. Guerrouachea, B. Carbonniera, M. M. Chehimi. Polymer-immobilized nanoparticles. *Colloids Surf., A* 439 (2013) 43–68.
- [24] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1232–1261.
- [25] A. Henglein, M. Giersig. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9533–9539.
- [26] K. Kolwas, A. Derkachova, M. Shopa. Size characteristics of surface plasmons and their manifestation in scattering properties of metal particles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 110 (2009) 1490–1501.
- [27] A. Ezhova. Specific interactions of Ag⁺ ions with linear polyacrylate chains and spherical polyacrylate brushes and Ag nanoparticle formation therein (Tesis doctoral). Universität paderborn, Paderborn, Alemania.
- [28] Z. Ni, Z. Wang, L. Sun, B. Li, Y. Zhao. Synthesis of poly acrylic acid modified silver nanoparticles and their antimicrobial activities, *Mater. Sci. Eng., C* 41 (2014) 249–254.
- [29] M. Metzler, M. Chylińska, H. Kaczmarek. Preparation and characteristics of nanosilver composite based on chitosan-graft-acrylic acid copolymer. *J Polym Res.* 22 (2015)146.
- [30] S.K. Bajpai, N. Chand, M. Mahendra. In situ formation of silver nanoparticles in poly(methacrylic acid) hydrogel for antibacterial applications. *Polym Eng Sci.* 53 (2013) 1751–1759.
- [31] L. Mei, Z. Lu, X. Zhang, C. Li, Y. Jia. Polymer-Ag Nanocomposites with Enhanced Antimicrobial Activity against Bacterial Infection. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 15813–15821.
- [32] K. Habiba, D.P. Bracho-Rincon, J.A. Gonzalez-Feliciano, J.C. Villalobos-Santos, V.I. Makarov, D. Ortiz, J.A. Avalos, C.I. Gonzalez, B.R. Weiner, G. Morell, Synergistic antibacterial activity of PEGylated silver–graphene quantum dots nanocomposites. *Appl. Mater. Today.* 1 (2015) 80–87.
- [33] S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash Characterisation of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology.* 18 (2007), 1–9.
- [34] M. Danilcauk, A. Lund, J. Saldo, H. Yamada, J. Michalik. Conduction electron spin resonance of small silver particles. *Spectrochim. Acta, Part A*, 63 (2006) 189–191.