

EFECTO DE LA MATRIZ POLIMÉRICA SOBRE LA LIBERACIÓN DE Cu^{+2} EN COMPÓSITOS CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE

K. A. Delgado ⁽¹⁾, H. Palza ⁽²⁾ y R. Quijada ⁽²⁾

(1) Doctorado en Ciencias de Los Materiales, Universidad de Chile, CHILE.

(3) Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, CHILE.

E-mail (autor de contacto): kdelgado@ing.uchile.cl

RESUMEN

Compuestos de Polipropileno (PP) con 5% en volumen de nanopartículas de cobre (NPCu) y Poliamida 6 (P6) con 5% en volumen de NPCu fueron preparados por el método de mezcla en fundido y su liberación de iones cúpricos fue investigada en orden a correlacionar esta propiedad con su eficacia antibacterial.

Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) mostraron que las nanopartículas se encuentran agregadas en las matrices poliméricas. La liberación de iones cúpricos (Cu^{+2}) fue cuantificada por UV-Visible. En ambos compuestos la liberación de iones es proporcional al tiempo de inmersión, siendo mayor en P6/5%NPCu. Por ello, éste compuesto debería presentar mayor actividad antibacterial.

PP/5%NPCu es capaz de reducir el número inicial de colonias bacterianas de Escherichia Coli desde 10^9 CFU/ml hasta 10^7 CFU/ml después de 4 h. La eficacia antibacterial de P6/5%NPCu está siendo evaluada.

Tópico 3: Materiales Poliméricos

Palabras clave: iones, polaridad, antibacterial.

1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial cerca del 64% de infecciones intrahospitalarias son producidas por la contaminación bacteriana de dispositivos médicos e implantes [1], causando anualmente 100.000 muertes sólo en US [2].

Por otra parte, los polímeros tienen un amplio rango de aplicaciones a causa de sus propiedades mecánicas y su biocompatibilidad. Estos materiales son utilizados, por ejemplo, para la producción de textiles, empaques de alimentos, dispositivos médicos y superficies de contacto. Por ello es importante desarrollar polímeros con propiedades antibacteriales.

Desde hace años se ha documentado la propiedad antibacterial del cobre. Su alta toxicidad sobre los microorganismos se debe a su habilidad de liberar iones cúpricos (Cu^{+2}) en presencia de agua y oxígeno. Sus iones destruyen la membrana celular, dañando subsecuentemente lípidos, proteínas, ADN y otras biomoléculas presentes en la bacteria [3]. Se ha reportado que las nanopartículas de cobre (NPCu) son más eficaces aniquilando bacterias debido a que su tamaño les proporciona mayor relación superficie/volumen [4].

En base a la información anterior, un nuevo material antibacterial podría ser desarrollado utilizando una matriz polimérica y nanopartículas de cobre como relleno. Cioffi et. al [5] incorporaron NPCu a tres matrices diferentes: polivinil cloruro, polivinil metil cetona y polivinil difloruro, a través de un proceso de mezcla en solución. Su grupo reportó que estos compuestos presentan propiedades

antibacteriales y antihongos. Zhang et al. [6] depositaron una superficie antibacterial de NPCu sobre polietileno por Implantación Iónica por Inmersión en Plasma. En este contexto, nuestro grupo reportó recientemente que al adicionar NPCu a una matriz de polipropileno por mezcla en fundido, el compuesto obtenía excelentes propiedades antibacteriales [7].

El objetivo de este trabajo es cuantificar el efecto de diferentes matrices poliméricas de polipropileno y poliamidas, apolares y polares respectivamente, sobre la liberación de Cu^{+2} .

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron como matrices un polipropileno con MFI de 3.3.g/10 min y una poliamida con MFI de 26 g/10 min. Las nanopartículas de cobre (NPCu) fueron suministradas por VERSUS Co. Ltd. (Chile), con un tamaño promedio de 5 nm. La bacteria *Escherichia coli* DH5 α fue utilizada para los test antibacteriales.

Los compuestos fueron preparados usando un Brabender plasticorder a 190°C y 110 RPM por 10 minutos. Se utilizó atmosfera de nitrógeno para evitar la degradación de la matriz polimérica y la oxidación de las nanopartículas. A las matrices se les adicionó 5% en volumen de NPCu. Posteriormente, los compuestos fueron moldeados en una prensa hidráulica a 190°C y 50 bares por 3 minutos obteniendo una placa de 1 mm de espesor. Luego las muestras fueron cortadas en rectángulos de 20x30 mm² para las correspondientes mediciones.

Para los test antibacteriales se seleccionó en método de Conteo de Unidades Formadoras de Colonias Bacterianas. La bacteria se incubó en Brote Luria por 2 h a 37°C y 200 rpm. Una alícuota de 50 μ l fue contactada sobre la superficie de los compuestos durante 2 y 4 horas. Luego los compuestos se sumergieron en 20 ml de solución surfactante Tween 80 con el fin de remover las colonias. Cada solución se diluyó al 0,01% en Brote Luria. De cada dilución se extrajo una alícuota de 40 μ l que se incubó en una placa petri con Agar a 37°C durante toda una noche para su posterior conteo.

La liberación de iones Cu^{+2} desde los compuestos fue cuantificada por Espectroscopia de UV-Visible. Las muestras fueron inmersas en agua desionizada, y un ml de esta solución fue analizada a diferentes tiempos.

El tamaño de las partículas y su dispersión en la matriz polimérica fue determinada por Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM) y las fases de los elementos presentes fueron identificados por Difracción de Rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra una imagen TEM de las NPCu. Estas tienen un tamaño promedio de 5 nm y forma esférica. Solamente los peaks de cobre metálico se observaron por Difracción de Rayos X, según se ilustra en la figura 2.

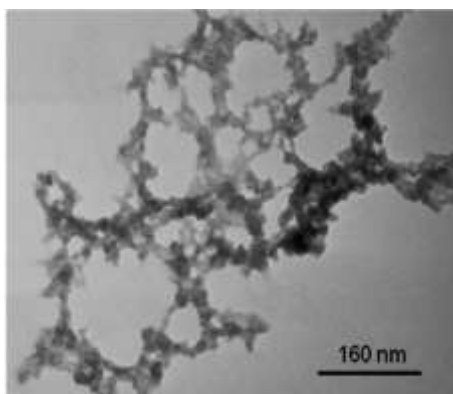


Figura 1. Imagen TEM de las nanopartículas de cobre (NPCu).

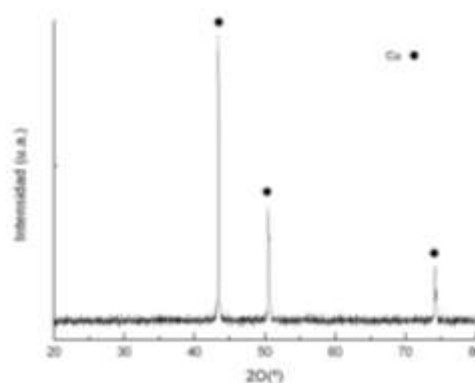


Figura 2. Difractograma de NPCu.

Una vez incorporadas las NPCu a la matriz polimérica de PP, presentan mala distribución formando aglomerados irregulares como se observa en la figura 3. El diámetro de los aglomerados va desde 37 nm hasta 147 nm. Similar comportamiento es observado en el compuesto formado por la matriz P6 y NPCu.

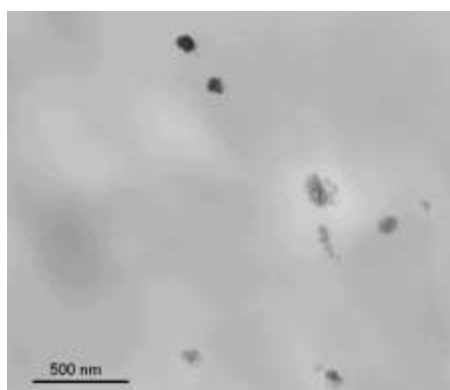


Figura 3. Imagen TEM de PP con 5% en volumen de NPCu.

La liberación de iones cúpricos es esencial para que los compuestos adquieran la habilidad antibacterial. Se estudio la liberación de iones durante 40 días. Los resultados muestran que en ambos compuestos la liberación incrementa proporcionalmente al tiempo de inmersión (figura4). Notando que la liberación de iones Cu^{+2} siempre es mayor desde la matriz de P6.

Este fenómeno ocurriría a causa de las diferentes polaridades de las matrices estudiadas. El PP se caracteriza porque sus cadenas están formadas únicamente por carbonos e hidrógenos, unidos por enlaces covalentes. Debido a que la electronegatividad de estos átomos es similar, al PP se le considera un polímero apolar e hidrofóbico. Por otra parte, la P6 tiene grupos amino (NH) y grupos carbonilo (CO), ambos grupos son polares debido a la mayor electronegatividad del N con respecto al H, y del O con respecto al C. Por ello, se le considera una matriz polar e hidrofílica. La diferencia en polaridades y liberación de iones, está relacionado con el proceso de transferencia de masa. Este consistiría en una primera etapa de penetración de agua a través de los poros de la matriz polimérica (etapa limitante) para comenzar posteriormente el proceso de difusión de iones desde una zona de alta concentración hasta una de baja concentración. Como el PP es un polímero apolar, se ha reportado que sólo es capaz de absorber un 0,2% en peso de agua [8], a diferencia de una P6 que es capaz de absorber un 9,6% en peso de agua [9], por ello le es más fácil producir iones a una P6.

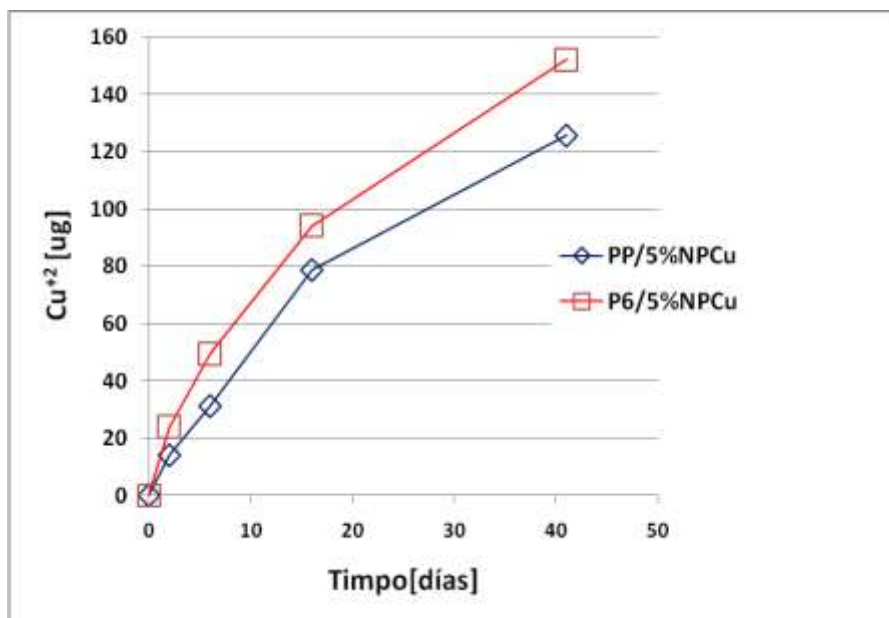


Figura 4. Liberación de iones cúpricos

La actividad antibacterial fue testada por Conteo de Colonias Formadoras de Bacterias. El compuesto PP/5%NPCu fue expuesto a la bacteria Escherichia Coli durante 2 y 4 horas.

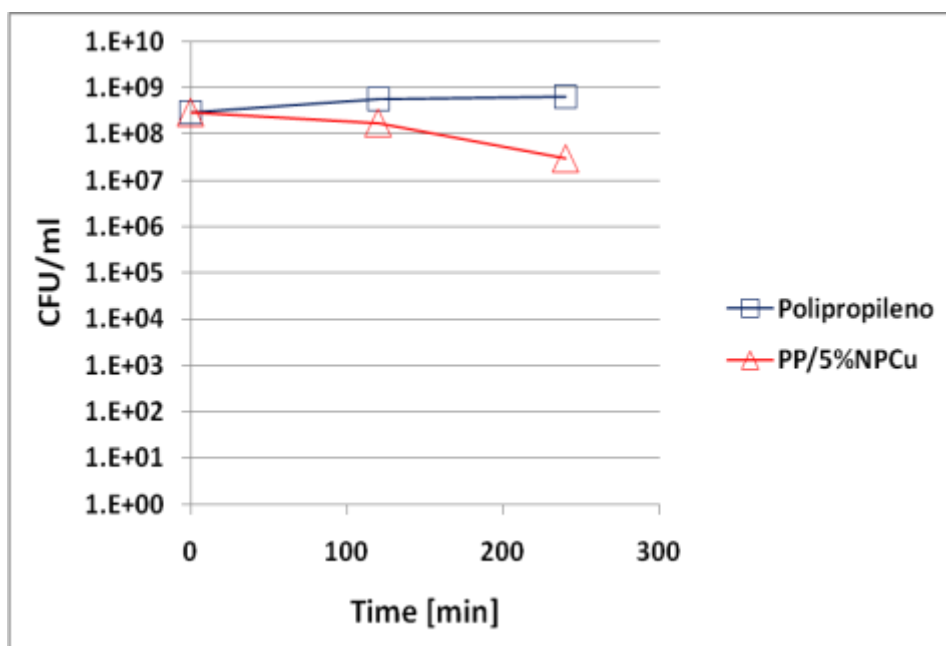


Figura 5. Número de colonias sobrevivientes del compuesto PP/5%NPCu.

Como se observa en la figura 5, la presencia de NPCu disminuyó el número inicial de colonias, y después de 4 horas el número de colonias inicial 10^9 CFU/ml se logró reducir a 10^7 CFU/ml.

Debido a que la liberación de iones logra matar o inhibir el crecimiento de los microorganismos, el compuesto P6/5%NPCu debería presentar mayor eficacia antibacterial debido a la mayor liberación de iones Cu^{+2} , esto está actualmente en estudio.

4. CONCLUSIONES

Los compuestos PP/5%NPCu y P6/5%NPCu liberan iones proporcionalmente al tiempo de inmersión. Este comportamiento es más predominante en el P6/5%NPCu debido a la polaridad de la matriz polimérica. Por ello, la eficacia antibacterial de este compuesto debería ser mejor al PP/5%NPCu.

El compuesto PP/5%NPCu exhibe habilidad antibacterial, logrando reducir el número de colonias bacterianas desde 10^9 CFU/ml hasta 10^7 CFU/ml en 4 horas.

Los autores agradecen el soporte financiero de **CONICYT** a través de su proyecto **FONDECYT 11075001**.

REFERENCIAS

1. J. W. Costerton, et al., "Bacterial Biofilms"; Science, Vol.284 (1999), p. 1318-1322.
2. R. Klevens et al., "Estimating health care-associated infections and deaths in U.S. hospitals"; Public Health Reports, Vol.122 (2007) , p. 160-166.
3. G. Borkow and J. Gabbay, "Copper as a Biocidal Toll"; Journal Current Medical Chemistry, Vol.12 (2005), p. 2163-2175.
4. J.R. Morones, "The bacterial effects of silver nanoparticles"; Nanotechnology, Vol.16(2005), p. 2346-2353.
5. N.Cioffi et al., "Copper Nanoparticles/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Property"; Chem. Mater., Vol. 17(2005), p. 5255-5262.
6. W. Zhang et al., "Antimicrobial polyethylene with controlled copper release"; Polymer, Vol. 47 (2006), p. 7441-7445.
7. H. Palza, K. Delgado and R. Quijada , "Toward tailor-made biocide materials based on Poly(propylene) copper nanoparticles"; Macromolecular Rapid Communications, Vol. 31 (2010) , p.563-567.
8. T.M. Ton-that et al., "Water diffusion into Transcrystalline Layers on Polypropylene"; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74 (1999), p. 3275-3285.
9. H. Müstedt et al. , " The antimicrobial efficacy of polyamide6/ silver-nano-and microcomposites"; Materials Chemistry and Physics , Vol. 108(2008), p. 61-66.