MATERIAL ADSORBENTE POROSO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS Y PROCESO DE FABRICACIÓN

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

El presente desarrollo puede tener aplicación en medio ambiente, servicios públicos, sociales y colectivos. Particularmente, la presente invención tiene aplicación en la remoción de iones metálicos y como método para la reducción de patógenos en el tratamiento de aguas.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

En el estado de la técnica se encuentran procesos para la obtención de materiales adsorbentes porosos modificados. Por ejemplo, se encuentra el documento US9375684B2, que divulga un método para preparar una membrana nanocomposite que comprende: funcionalizar los poros de la membrana polimérica macroporosa con ácido poliacrílico (PAA); pasar una primera solución de sal metálica y una primera solución reductora por inmersión, difusión o convección, sintetizando, atrapando e inmovilizando de este modo una pluralidad de nanopartículas metálicas *in situ*; y por último pasar por una segunda solución metálica y una segunda solución reductora por difusión y convección para depositar un segundo metal en la pluralidad de las nanopartículas metálicas, formando así nanopartículas bimetálicas. La solución reductora comprende extracto de té verde. Por último, se emplea un agente reductor y encapsulador para encapsular las nanopartículas bimetálicas.

También se encuentra el documento US20140110629A1 donde se divulga un procedimiento para la obtención de un material adsorbente donde especies metálicas son soportadas en silicatos porosos que comprende: acidificar silicatos porosos y añadir a una solución de Pluronic 123® con agitación y temperatura por una hora; adicionar una solución limpiadora con agitación y temperatura por 3 horas; adicionar una solución de H_2O_2 y una solución de especies inorgánicas, mantener bajo agitación a 40°C por un periodo entre 3 y 20 horas; envejecer en una autoclave hasta 100°C por 24 horas; secar y filtrar antes de proceder con la extracción del surfactante con etanol; finalmente lavar y calentar hasta calcinar en una atmósfera de nitrógeno.

El presente desarrollo propone otra alternativa para la obtención de materiales adsorbentes porosos modificados, empleando un método de reducción *in situ*, en el que las nanopartículas metálicas son reducidas a partir de un agente verde, lo que involucra menos etapas y produce menor impacto ambiental.

BREVE SÍNTESIS DE LA INVENCIÓN

El presente desarrollo es un proceso para modificar material adsorbente con nanopartículas metálicas que comprende producir un agente reductor o extracto verde, disponer un precursor de nanopartículas metálicas sobre el material y, por último, reducir *in situ* sobre el material adsorbente poroso usando el agente reductor o extracto verde.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Esquema de la funcionalización del material

FIG. 2 Imagen de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de las superficies a) Zeolita no tratada, y b) Zeolita tratada

FIG. 3 Imagen SEM de la superficie porosa de CA con AgNPs

FIG. 4 Micrografías de CA + AGNP´s

FIG. 5 Análisis de Superficie de respuesta del experimento

FIG. 6 Diagrama de Pareto estandarizada para % de eliminación.

FIG. 7 Imágenes de siembras de *E. coli* antes (A) y después (B) del sistema de filtración con CA + AgNP´s

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El presente desarrollo divulga un proceso para obtener un material adsorbente poroso modificado con nanopartículas metálicas que comprende:

(a) producir un agente reductor;

(b) disponer un precursor de nanopartículas metálicas sobre el material adsorbente poroso; y

(c) realizar una reducción *in situ* de las nanopartículas sobre el material adsorbente poroso.

En el presente desarrollo se emplea un material adsorbente que permite disponer un recubrimiento en su superficie con nanopartículas, lo que a su vez permite la captura de elementos y sustancias hasta nivel de trazas. El presente proceso no requiere un pretratamiento o modificación química del material adsorbente para la activación de la superficie antes de la síntesis. En el proceso divulgado del presente desarrollo, las nanopartículas se reducen *in situ* y no en un proceso de fabricación previa.

(a) Producir un agente reductor

La producción de un agente reductor se hace a partir de una planta, particularmente con un alto contenido de ácido ascórbico, vitamina C, ésteres de betacriptoxantinas, antocianinas y betacarotenos. Para efectos de la presente invención, “agente reductor” también puede ser llamado “extracto verde” o “agente verde”. En una modalidad, la planta de la presente invención se selecciona del grupo de *Solanum betaceum*, *Solanum lycopersicum, Capsicum annuum, Brassica oleracea itálica, Brassica oleracea, Lycium barbarum, Citrus × sinensis,*

Citrus × aurantium, Citrus reticulata, Citrus unshiu, Citrus reshni, Citrullus lanatus, Musa × paradisiaca, Daucus carota, Mangifera indica, Bactris gasipaes. Particularmente *Solanum betaceum*, *Solanum lycopersicum, Lycium barbarum, Daucus carota, Bactris gasipaes.* Más particularmente, la planta empleada en el presente desarrollo es *Solanum betaceum*. En otra modalidad, se emplea la semilla, tallo, hoja, flor, fruto, la raíz o cualquier parte de la planta con las condiciones apropiadas.

La planta empleada en el presente desarrollo se corta en trozos, se deshidrata y se homogeniza en agua. Esta mezcla homogénea debe llevarse a un pH entre 4 y 6 mediante una solución básica o ácida.

La solución básica o ácida puede prepararse a partir de cualquier compuesto ácido o básico conocido por la persona medianamente versada en la materia. La solución ácida o básica puede formarse a partir de un ácido o base fuerte o débil, orgánico o inorgánico. Entre las bases útiles para el proceso del presente desarrollo se pueden mencionar NaOH, KOH, LiOH, CsOH, RbOH, CuOH, $Fe(OH)_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2CO_3, Cs_2CO_3, Rb_2CO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $LiHCO_3$, $CsHCO_3$, $RbHCO_3$, NH_3, NH_4OH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $LiNH_2$, $NaNH_2$, $TiCl_3$, piridina, trimetilamina, trietilamina, y sales ácidas de metales alcalinos o alcalinotérreos, como sales a partir de ácido pirofosfórico, propanoico, succínico, sulfúrico, sulfuroso, tiosulfúrico, trans-butanodioico, tricloroacético, acético, yódico, yodoacético, arsénico, arsenioso, hemimelítico, benzoico, bórico, bromoacético, butanoico, carbónico, cianoacético, cítrico, cloroacético, 3-cloroprpopanoico, cloroso, crómico, dicloroacético, fenilacético, fórmico, fosfórico, fosforoso, ftálico, 1,6-hexanodioico, hidrazoico, hipobromoso, hipocloroso, hipofosforoso, hipoyodoso, malónico, mercaptoacético, 1-naftoico, 2-naftoico, nitrilotriacético, 2-nitrobenzoico, 4-nitrobenzoico, nitroso, oxálico, oxoacético, oxobutanodioico, 2-oxopropanoico, 1,5-pentanodioico, piridin-2-carboxílico, nicotínico, entre otras bases conocidas por la persona medianamente versada en la materia.

En una modalidad del proceso desarrollado, la base es una base fuerte inorgánica, que puede ser NaOH, KOH, LiOH, CsOH, RbOH, CuOH, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $LiNH_2$, $NaNH_2$, entre otras bases conocidas por la persona medianamente versada en la materia.

Entre los ácidos útiles para el proceso del presente desarrollo incluyen H_2SO_4, H_2S, H_2CO_3, H_2CrO_3, H_2CrO_4, H_2MnO_3, H_2MnO_4, H_2S, H_2SO_3, H_3BO_3, H_3PO_3, H_3PO_4, $H_4P_2O_5$, $H_4P_2O_7$, HBr, HBrO, $HBrO_2$, $HBrO_3$, $HBrO_4$, HCl, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, HF, HI, HIO, HIO_2, HIO_3, HIO_4, $HMnO_4$, HNO_2, HNO_3, HPO_2, HPO_3.

La planta se seca hasta que no haya pérdidas de humedad y por ende se obtenga un material vegetal de peso constante. En una modalidad, la temperatura de secado está entre 35°C y 90°C, preferiblemente entre 40 y 60°C. La pulpa inicialmente se encuentra en base seca y

posteriormente es hidratada con agua para obtener una concentración uniforme. Posteriormente, se toma una porción del material vegetal y se mezcla con agua desionizada hasta obtener un extracto verde con una concentración del 1%, bajo un proceso de licuando a temperatura ambiente. En una modalidad, la velocidad de licuado es entre 5000 y 20000 rpm, preferiblemente entre 15000 y 18000 rpm, más preferiblemente entre 5000 y 8000 rpm, y se da por aproximadamente 5 minutos o hasta obtener una mezcla homogénea. La homogeneización de material vegetal y agua se hace en una concentración entre 1% y 25% (w/v). Posteriormente, el extracto verde es calentado, filtrado y almacenado para ser empleado en la siguiente etapa. En una modalidad el extracto verde es calentado entre 30 y 90°C, preferiblemente entre 40 y 70°C, más preferiblemente entre 45 y 55°C durante un periodo entre 5 y 45 minutos, preferiblemente entre 5 y 25 minutos, luego filtrado y almacenado entre 2 y 8°C para ser empleado posteriormente.

(b) Disponer un precursor de nanopartículas metálicas sobre un material adsorbente poroso con agitación

El material adsorbente poroso del desarrollo es un material adsorbente poroso, particularmente un material mesoporoso activo. En una modalidad, el material adsorbente se selecciona de: zeolita, sílice, espumas de poliuretano (PE), carbón activado (CA), filtros o membranas de celulosa, entre otros que sean posibles para una persona medianamente versada en la materia. Por “material mesoporoso” se entiende un material con tamaño de poro entre 2 y 50nm.

El material adsorbente poroso se impregna con una solución de iones metálicos. La solución de iones metálicos puede prepararse mediante técnicas comunes conocidas por la persona medianamente versada en la materia. La solución de iones metálicos son cationes frecuentes, cationes simples, cationes poliatómicos, aniones simples, oxaniones, aniones con ácidos orgánicos. En una modalidad de la invención, la solución es de iones de Na^{+}, K^{+}, Li^{+1}, Ca^{2+}, Au^{+1}, Au^{+3}, Ag^{+1}, Cu^{+1}, Cu^{+2}, Al^{3+}, Sn^{+4}, Sn^{+2}, Pt^{+2}, Pt^{+3}, Pt^{+4}, Pb^{+4}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ni^{+2}, Ni^{+3}. Rh^{+2}, Rh^{+3}, Rh^{+4}, Rh^{+5}, Rh^{+6}, Mn^{+2}, Mn^{+3},Mn^{+4}, Mn^{+5}, Mn^{+6}, Mn^{+7}, Pd^{+2}, Pd^{+4}. Preferiblemente los iones Au^{+1}, Au^{+3}, Ag^{+1}, Cu^{+1}, Cu^{+2}, Al^{3+}, Sn^{+4}, Sn^{+2}, Pt^{+2}, Pt^{+3}, Pt^{+4}, Pb^{+4}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ni^{+2}, Ni^{+3}. Más preferiblemente, una solución es de iones de Ag^{X+}, Au^{X+}, Fe^{X+} como Ag^{+1}, Au^{+1}, Au^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}.

El precursor de iones metálicos puede ser una sal inorgánica o mezclas de las mismas, preferiblemente sales inorgánicas de metales de transición. En una modalidad, la sal inorgánica se selecciona del grupo de $AgNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_2)_3$, $FePO_4$, Na_3BO_3, $KBrO_3$, $Fe(BrO_3)_2$, $Ba(BrO_2)_2$, $LiBrO_2$, $MgBr_2$, NaBr, $BaCO_3$, $BeCO_3$, $CaCO_3$, Li_2CO_3, $MgCO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3, $Fe_2(CO_3)_3$, $FeCO_3$, $KHCO_3$, $NaHCO_3$, $KClO_3$, $NaClO_3$, $LiClO_2$, $NaClO_2$, $CuCl_2$, CuCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, LiCl, $MgCl_2$, AgCl, KCl, NaCl, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $HgCl_2$, HgCl, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, KF, NaF, $Ca(BrO)_2$, KBrO, KClO, NaClO, $Cu(IO)_2$, $Al(IO)_3$, $NaPO_3$, $NaPO_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuNO_3$, $Al(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$,

$LiNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, KNO_3, $NaNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgNO_3$, $Ca(NO_2)_2$, $LiNO_2$, KNO_2, $NaNO_2$, $Fe(NO_2)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4, $FePO_4$, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, $Ca_3(PO_3)_2$, Na_3PO_3, Na_2HPO_3, NaH_2PO_3, $Hg(BrO_4)_2$, $HgBrO_4$, $Ca(ClO_4)_2$, $NaClO_4$, $KMnO_4$, $Ca(IO_4)_2$, $LiIO_4$, $Na_4P_2O_7$, $Na_4P_2O_5$, $CuSO_4$, Cu_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, $BeSO_4$, $CaSO_4$, $ZnSO_4$, Li_2SO_4, $MgSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Pb(SO_4)_2$, $PbSO_4$, $Sn(SO_4)_2$, $SnSO_4$, $NaHSO_4$, Na_2SO_3, $NaHSO_3$, ZnS, K_2S, Na_2S, Fe_2S_3, FeS, NaHS, KIO_3, $Fe(IO_3)_3$, $Mg(IO_2)_2$, $NaIO_2$, CuI, KI. Preferiblemente el precursor de iones metálicos puede ser $AgNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_2)_3$, $FePO_4$, $Fe_2(CO_3)_3$, $FeCO_3$ AgCl, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe(IO_3)_3$.

La cantidad de solución de iones metálicos a agregar sobre el material adsorbente es tal que proporcione la cantidad suficiente para obtener un rango entre 1 y 20% de saturación del metal en la superficie del material adsorbente, particularmente entre 1 y 10%, más particularmente entre 1 y 5% de saturación del metal en la superficie del material adsorbente. En una modalidad, la solución de iones metálicos se prepara de tal manera que comprenda una concentración entre 10mM y 800mM, preferiblemente 1 y 150mM, preferiblemente entre 5 y 200mM y se agrega al material adsorbente de tal manera que se obtenga una saturación entre el 1% y 5% en su superficie. En otra modalidad, se agregan entre 0,1 y 10,0 mL de la solución de iones metálicos por cada gramo del material adsorbente. En una modalidad, si el precursor de nanopartículas metálicas es $AgNO_3$, éste se encuentra a una concentración entre 0,1 y 50mM.

Luego, la mezcla de solución de iones metálicos y material adsorbente se agita durante un período entre 1 y 20 horas, preferiblemente entre 5 y 10 horas, preferiblemente entre 2 y 4 horas, más preferiblemente entre 3 y 5 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se separa el material adsorbente de la solución de iones metálicos y se lava para posteriormente llevarlo a secado en horno hasta reducir la humedad. En una modalidad, el material adsorbente se seca a temperaturas entre 40 y 60 °C durante 1 a 8 horas. En otra modalidad, el material adsorbente se seca hasta obtener peso constante.

(c) Realizar una reducción *in situ* sobre el material adsorbente poroso de la etapa (b) usando el agente reductor de la etapa (a).

Para la reducción del ion metálico, se emplea el extracto verde de planta de la etapa (a). El material adsorbente poroso impregnado con los iones metálicos se mezcla con el agente reductor. En una modalidad, el material adsorbente impregnado y el agente reductor se mezclan en una proporción de 1 gramo por cada 10mL de extracto verde de planta y 1 gramo por cada 20mL de extracto verde de planta. En una modalidad, la mezcla se lleva a cabo durante un período de 1 a 20 horas, preferiblemente de 1 a 10 horas, preferiblemente de 2 a 8 horas, más preferiblemente de 3 a 5 horas, bajo agitación constante entre 100 y 1000rpm, preferiblemente entre 250 y 500rpm, preferiblemente entre 280 y 350 rpm, en una modalidad se realiza en presencia de luz directa a temperatura ambiente. En otra

modalidad, la mezcla se realiza hasta observar un cambio en la coloración del material. Posteriormente, el material adsorbente impregnado y reducido se seca a temperatura entre 30 y 70°C, preferiblemente entre 40 y 60°C, preferiblemente entre 50 y 58°C, a un tiempo de reacción entre 30 y 240 minutos, preferiblemente entre 20 y 180 minutos, preferiblemente entre 40 y 90 minutos.

En una modalidad, si el precursor de nanopartículas metálicas es $AgNO_3$, la relación del agente reductor y el precursor de nanopartículas metálicas puede ser 19/1; 17/3; 15/5; 10/10.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Producción de zeolita modificada con nanopartículas metálicas

a) Producción de un agente reductor:

El *S. Betaceum* fue lavado y cortado en piezas muy delgadas para ser deshidratado en un horno de tiro forzado a 50°C, luego un gramo de la fruta deshidratada se licuó con 100 mL de agua D.I. (agua desionizada) y posteriormente fue calentado a 55°C por 20 min bajo agitación constante, una vez transcurrido este tiempo, el extracto fue centrifugado a 6000 rpm 5 minutos y filtrado a través de una membrana bajo bomba de vacío. El pH de la solución fue modificado a 7 unidades y llevado a 4°C para su posterior uso.

b) Disponer un precursor de nanopartículas metálicas sobre zeolita para retención de mercurio:

Se tomaron 5 g de zeolita y se adicionaron 12,5 mL de una solución de $AgNO_3$ 185mM. Esta mezcla se llevó a agitación durante 3 horas y luego se removió la zeolita para ser lavada y secada en horno a 50°C durante 5 horas.

c) Realizar una reducción *in situ* sobre el material adsorbente poroso de la etapa (b) usando el agente reductor de la etapa (a):

Para la reducción del ion Ag^{2+}, se emplea el extracto verde de *S. betaceum* (el agente reductor de la etapa (a)). De modo que un gramo del material mesoporoso impregnado con los iones metálicos se mezcla con el agente reductor en una proporción de 1:3 (g/mL del extracto verde) durante un período de 4 horas, bajo agitación constante de 300rpm, en presencia de luz directa y temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo y tras un cambio en la coloración del material, se separa el sobrenadante y se seca el sólido en horno a temperatura de 55°C por 1h. En la FIG 1 se presenta un esquema del proceso de funcionalización del material.

Ejemplo 2. Prueba de adsorción del material del Ejemplo 1

Para realizar la prueba de adsorción de mercurio en la zeolita funcionalizada obtenida mediante el Ejemplo 1, se preparó una solución de 500 mL de $Hg(NO_3)_2$ a una concentración inicial de 800ppm a la cual se le adicionaron 150 mg de ácido ascórbico (para llevar el Hg^{+2} a Hg^0) y de esta solución se tomaron 250 mL los cuales fueron pasados a través de una columna de 60mL empacada con 20g de la zeolita funcionalizada. Para comparar el efecto de la adsorción, se preparó una segunda columna con zeolita no funcionalizada a través de la cual se filtraron otros 250 mL de la misma solución dopada con Hg.

La cuantificación del Hg^0 retenido por la zeolita se realizó analizando por absorción atómica el filtrado antes y después de pasar por la columna de filtración, encontrando una retención del 70% al contacto inicial con la zeolita funcionalizada, con una captación por gramo de 6,92mg de Hg, en comparación con un 57% de retención en la zeolita no tratada para una captura de 5,66 mg de Hg por gramo empleado. En la FIG. 2 se observa una micrografía de la superficie de la zeolita funcionalizada.

Ejemplo 3. Producción de carbón activado modificado con nanopartículas metálicas

El carbón activado (CA) fue preparado de bagazo de fique mediante combustión en un horno de pirolisis a temperaturas entre 700 y 800°C entre 1 y 2 horas bajo flujo constante de nitrógeno (0,5mL/min). Una vez obtenido, el CA fue lavado con agua desionizada y se secó en un horno de tiro forzado a 105°C por 1,5 horas. La fijación se realizó mezclando 0,5g CA con 5mL de $AgNO_3$ en concentraciones de 19 y 38 mM (1 y 2%), la mezcla se agitó a 100 rpm durante 1,5 horas. El CA se filtró y se secó en horno a 105°C por dos horas aproximadamente. Posteriormente se realizó la reducción del Ag^{2+} dispuesto en el CA, adicionando 5 mL del extracto verde o agente reductor y agitando a 100rpm durante 12 o 24 horas. El CA funcionalizado se lavó con agua DI y se secó en un horno a 105°C por 4 a 6 horas.

El CA con las $AgNO_3$ fue caracterizado mediante un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL JSM 6490 LV, con magnificación de 30000X (FIG. 3). A su vez se empleó la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para conocer los elementos que se encontraban en la superficie de los sustratos (FIG. 4).

Ejemplo 4. Prueba del material como bactericida

Para comprobar el poder antibacterial del CA funcionalizado en el Ejemplo 3 con AgNP´s, se realizó una prueba de zona de inhibición, donde se determinó como variable de respuesta, el halo de inhibición de crecimiento en tres microorganismos: *Escherchia coli (E.coli), Pseudomona Aeroginosa (P.aeroginosa) y Staphilicocos Aureus (S.aureus).* Esta prueba contó con un diseño de experimentos de un factor categórico individual, donde los factores y los niveles se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables consideradas en la prueba de inhibición de microorganismos con CA y AgNP´s

FACTOR	VARIACIÓN
Tipo de Material	Carbon Activado (CA)
Tipo de Microorganismo	*E.coli; P.aeroginosa; S.aureus*
Concentración de $AgNO_3$	19 (1%) y 38 (2%) mM
Tiempo de reducción con extracto verde	12h; 24h

Los microorganismos empleados en esta prueba fueron S.aureus-cepa ATCC:25923 (Biosafety level (BSL 2), P.aeruginosa-cepa ATCC 27853 (BSL 2) y E.coli-cepa ATCC 25922 (BSL 1), todos ellos se obtuvieron en el Instituto de Médicina Trópical (ICMT, Sabaneta, Colombia).

El desarrollo de la prueba se basó en la inoculación de los microorganismos en cajas de Petri para posteriormente instalar discos con el sustrato que contienen AgNP´s (Sensidiscos) y verificar la inhibición en el crecimiento de las colonias. Los microorganismos se cultivaron a partir de la remoción de las cepas de crioviales a -60°C, las cuales se frotaron sobre la superficie de agar tripticasa soya. Los agares con los microorganismos fueron incubados a 37°C por 24 horas.

Una vez inoculados los microorganismos en los agares Müeller Hinton, se instalaron discos con peso de 7,5 mg y radio de 3mm sobre los cuales se dispusieron aproximadadmente 3mg de CA funcionalizado. Como control negativo, se tomaron pruebas similares con CA sin fijación de nanopartículas y como control positivo los sensidiscos con medicamentos antibacteriales. Estas placas se llevaron a incubación a 37°C durante 24 horas. Los halos de inhibición fueron determinados a través del software NIS-Elements. Los resultados del diseño experimental fueron consignados en el software estadístico Statgraphics Centurion XVI.II con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 2. Resultados de halos de inhibición de crecimiento de microorganismos por CA funcionalizado con AgNP´s

Material	Halo de Inhibición de crecimiento bacteriano (mm)		
	E coli	***P. aeruginosa***	***S. aureus***
1% 12h	9,730	10,823	11,503
1% 24h	10,230	10,537	11,107
2%, 12h	12,237	13,667	12,947
2% 24h	11,403	12,047	12,193
Carbón Activado sin AgNPs	No aparece	No aparece	No aparece
Penicilina (P)	No aparece	No aparece	36,203

Material	Halo de Inhibición de crecimiento bacteriano (mm)		
	E coli	***P. aeruginosa***	***S. aureus***
Ampicilina (AMP)	22,513	No aparece	40,271
Tetraciclina (TE)	25,094	10,510	-
Gentamicina (CN)	21,729	21,677	-
Eritromicina (E)	13,191	13,279	-

Ejemplo 5. Prueba de filtración de aguas contaminadas con agentes patógenos del material del Ejemplo 4 (CA + AgNP´s).

Se encontró que en todos los casos, el tratamiento con mayor dosis de $AgNO_3$ dispuesto sobre el material (2% correspondiente a una concentración de 18mM) y el tiempo de reducción con el extracto verde de 12h, generó un mayor halo de inhibición con todos los microorganismos ensayados. Es así como este material funcionalizado se empacó en la fabricación de una columna de filtración de 25mL, empacada con varias dosis de CA +AgNP´s desde 0,034 hasta 1,16g, y un control negativo con CA sin nanopartículas; a través de las columnas se filtraron 10 mL de agua con E.Coli. Antes y después de la filtración se inoculó el agua en un medio de agar tripticasa soya y se obtuvo el porcentaje de eliminación.

Se encontró que partir de 0,2g de material el porcentaje de eliminación de los microorganismos fue total logrando una eficiencia del 100% independientemente del factor de dilución utilizado (Tabla 3). Varios autores han discutido como las nanopartículas de plata logran este efecto descontaminante, Matsumura y asociados comentan que los iones de plata interactuan con los grupos funcionales de las bacterias, causando inactivación de las enzimas respiratorias generando daños en su estructura celular (Matsumura, Yoshikata, Kunisaki, & Tsuchido, 2003), sin embargo vale la pena destacar que por el alta área superficial de las AgNPs cuando los microorganismos entran en contacto con las nanopartículas de plata, la membrana celular se ve comprometida ya que se generan pozos, causando mayor permeabilidad y posterior muerte (Sondi & Salopek-Sondi, 2004).

Tabla 3. Eficiencia de CA + AgNPs en filtración de aguas con patógenos en diversos factores de dilución

Masa de la muestra (g)	Factor de Dilución (UFC/mL)	Antes del filtro (UFC/mL)	Después del Filtro (UFC/mL)	% Eficiencia
0,034	10^{-4}	484	296	38,843
0,2	10^{-1}	10000000	0	100
0,2	10^{-5}	248	0	100
0,6	10^{0}	100000000	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100

Masa de la muestra (g)	Factor de Dilución (UFC/mL)	Antes del filtro (UFC/mL)	Después del Filtro (UFC/mL)	% Eficiencia
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-4}	484	0	100
0,6	10^{-6}	117	0	100
1	10^{-1}	10000000	0	100
1	10^{-5}	248	0	100
1,166	10^{-4}	117	0	100

El análisis estadístico a través del diseño de superficie de respuesta muestra que con un intervalo de confianza del 95%, independientemente de la concentración del microorganismo el porcentaje de eliminación siempre será efectivo siempre y cuando se tome un peso del material mayor o igual a 0,2g de AgNPs/CA. En la FIG. 5 se presenta la gráfica del análisis de superficie de respuesta. Esta característica se confirma a través del diagrama de Pareto en el cual se observa que la tendencia principal hacia una mayor eliminación está dada por la cantidad de material que se empleé en el sistema de filtración y no en la concentración de la *E.coli* (FIG. 6). En la FIG. 7 se presentan los cultivos de *E.coli* sembrados del agua antes y después de atravesar la columna de filtración, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para obtener un material adsorbente poroso modificado con nanopartículas metálicas que comprende:

a) producir un agente reductor a partir de una planta;

b) disponer un precursor de nanopartículas metálicas sobre un material adsorbente poroso con agitación;

c) realizar una reducción *in situ* sobre el material adsorbente poroso de la etapa (b) usando el agente reductor de la etapa (a).

2. El proceso según la Reivindicación 1 donde el material adsorbente poroso se selecciona del grupo de: zeolita, sílice, espumas de poliuretano (PE), carbón activado (CA), filtros o membranas de celulosa.

3. El proceso según la Reivindicación 1 donde el precursor de nanopartículas metálicas de la etapa (b) es una solución iónica de nitrato de plata a una concentración entre 0,1 mM y 50 mM.

4. El proceso según la Reivindicación 3 donde la relación del agente reductor y el precursor de nanopartículas es 19/1; 17/3; 15/5; 10/10.

5. El proceso según la Reivindicación 1 donde el agente reductor se prepara a partir de *Solanum Betaceum* y agua desionizada.

6. El proceso según la Reivindicación 1 donde en la etapa (c) se realiza durante un período de 3 a 6 horas, bajo agitación constante entre 200 y 350 rpm, en presencia de luz directa a temperatura ambiente.

7. El proceso según la Reivindicación 1 donde en la etapa (c) la reducción *in situ*, material adsorbente poroso impregnado con los iones metálicos se mezcla con el agente reductor en una proporción entre 1:10 y 1:20 (g/mL del extracto verde).

8. El proceso según la Reivindicación 1 donde en la etapa (b) se dispone entre 1 y 5mL del precursor de nanopartículas metálicas por cada gramo de material mesoporoso.

RESUMEN

El presente desarrollo es un proceso para modificar material adsorbente poroso con nanopartículas metálicas que comprende producir un agente reductor o extracto verde, disponer un precursor de nanopartículas metálicas sobre el material y realizar una reducción *in situ* sobre el material adsorbente usando el agente reductor.

FIGURAS

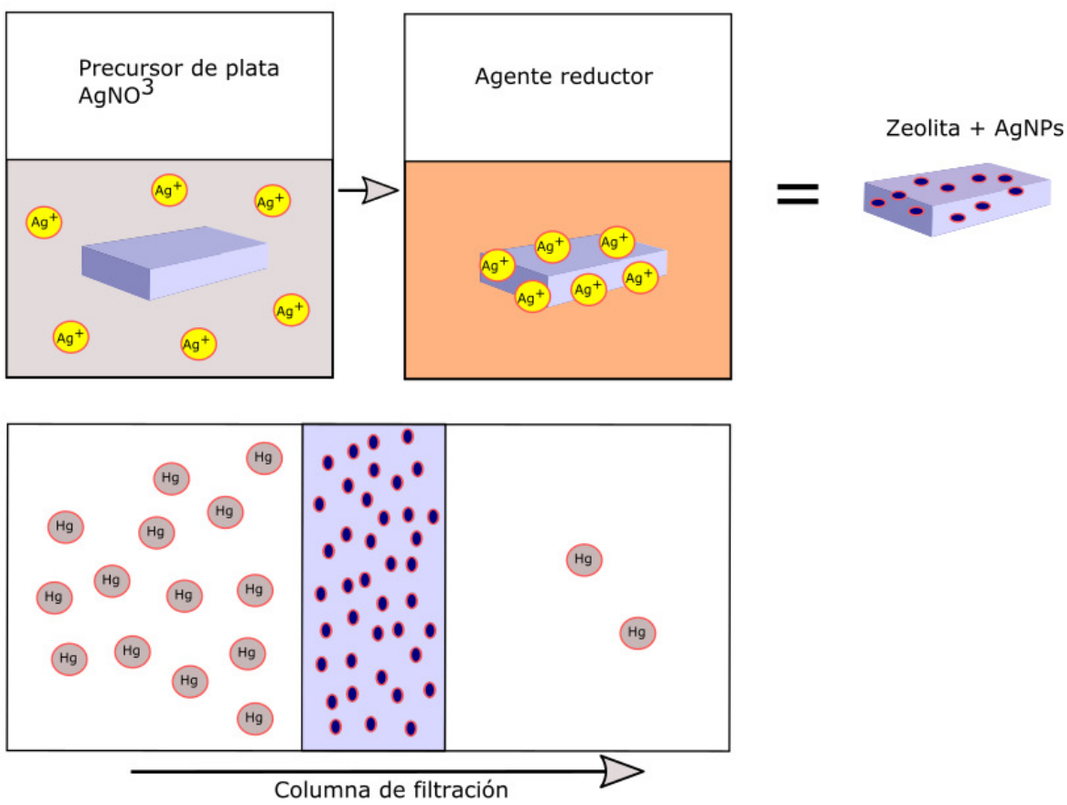
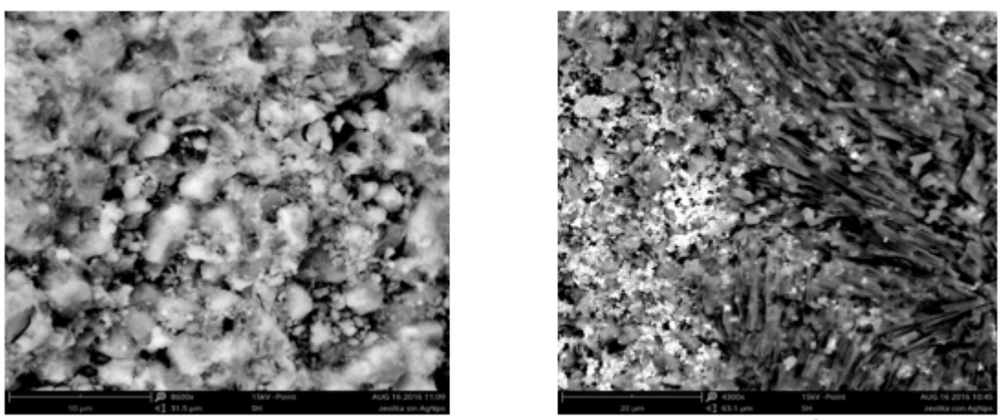
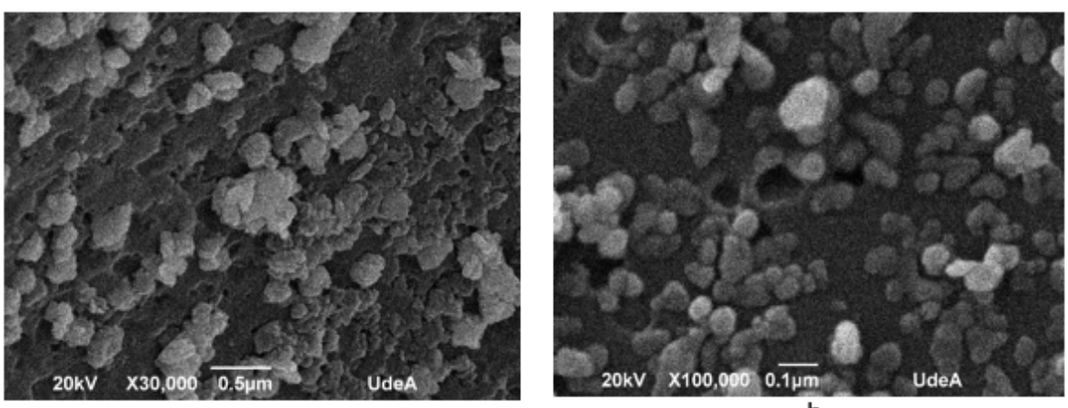


FIG. 1



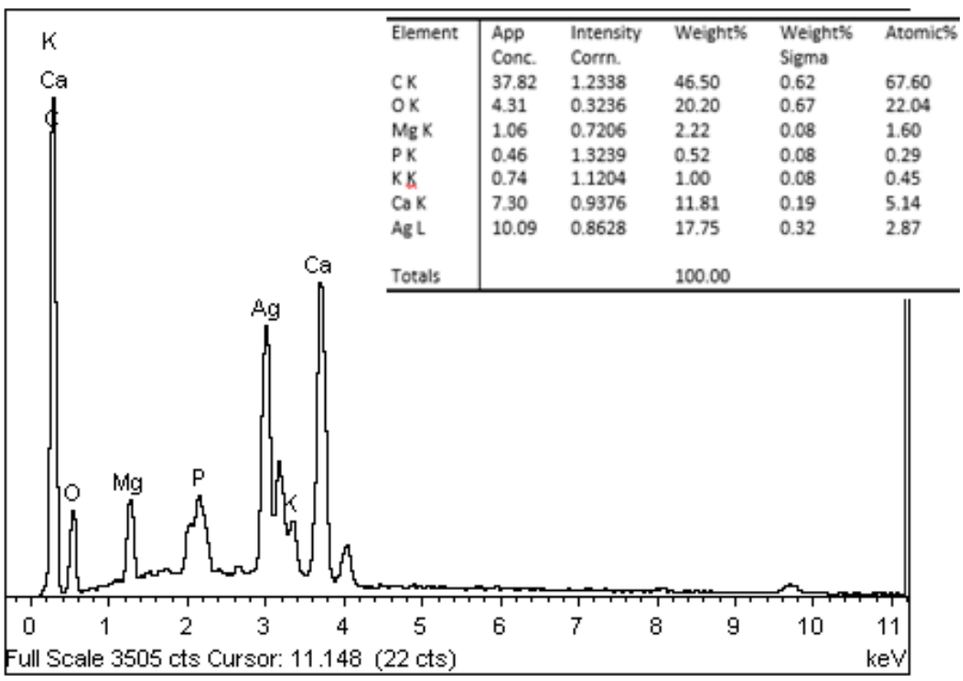
a b

FIG. 2



a b

FIG. 3



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	37.82	1.2338	46.50	0.62	67.60
O K	4.31	0.3236	20.20	0.67	22.04
Mg K	1.06	0.7206	2.22	0.08	1.60
P K	0.46	1.3239	0.52	0.08	0.29
K K	0.74	1.1204	1.00	0.08	0.45
Ca K	7.30	0.9376	11.81	0.19	5.14
Ag L	10.09	0.8628	17.75	0.32	2.87
Totals			100.00		

FIG. 4

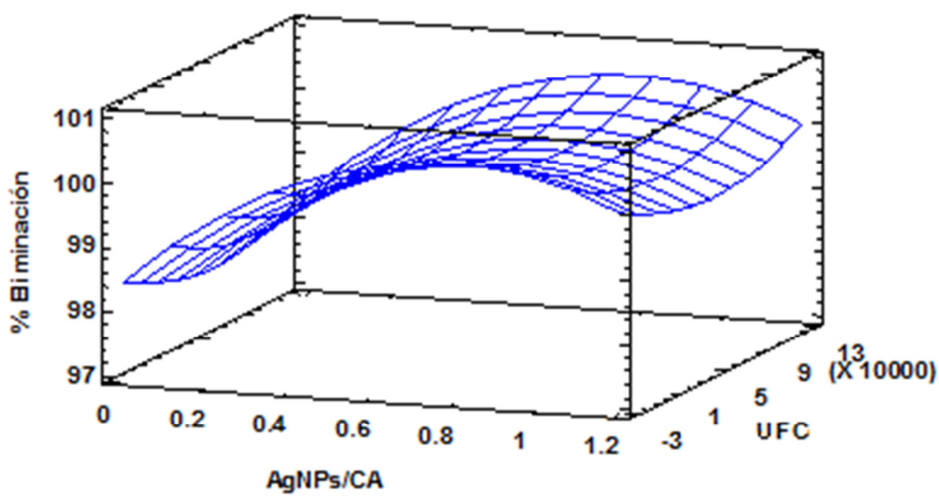

% Biminación
101
100
99
98
97
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
AgNPs/CA
-3
1
5
9
13
(X 10000)
UFC

FIG. 5

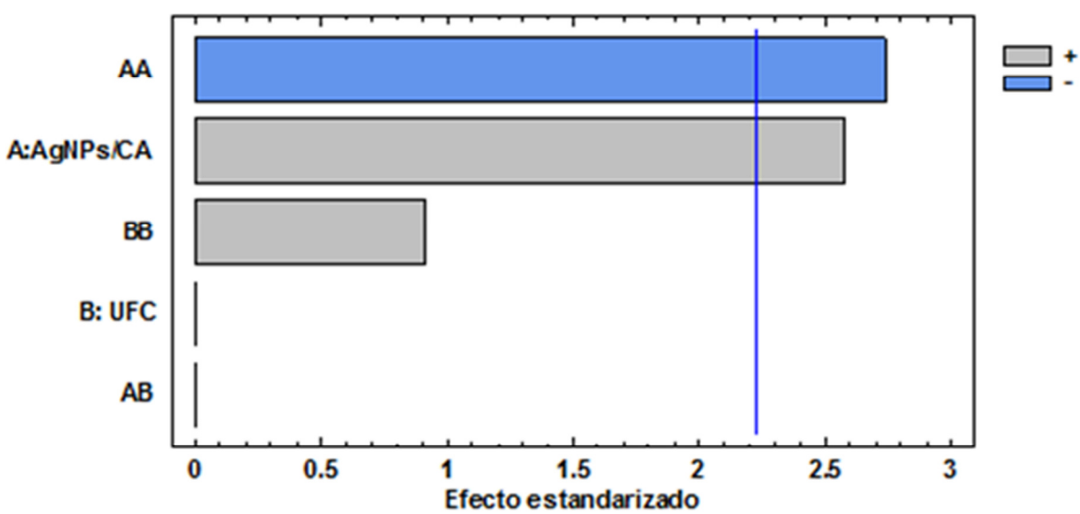
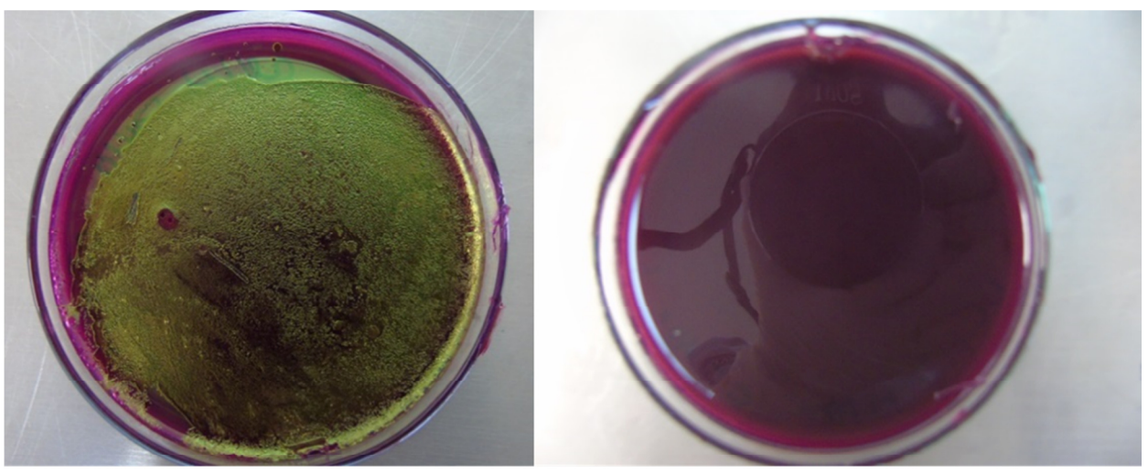


FIG. 6



A B

FIG. 7