



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**NANOPARTÍCULAS BASE  $\text{CeO}_2$  CON PROPIEDADES ANTIBACTERIANAS  
Y DE PROTECCIÓN UV INMOVILIZADAS EN SUSTRATOS ORGÁNICOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

M.C. LIMNY ESTHER PEREZ JIMENEZ

BAJO LA DIRECCION DE:

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES

EN CODIRECCIÓN:

DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO

CUNDUACÁN, TABASCO, A SEPTIEMBRE DEL 2025

## Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco, el día 29 del mes de septiembre del año 2025, la que suscribe Limny Esther Pérez Jiménez alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería con número de matrícula 212D20001, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del grado de Doctora en Ciencias en Ingeniería y titulada *Nanopartículas Base CeO<sub>2</sub> con Propiedades Antibacterianas y de Protección UV Inmovilizadas en Sustratos Orgánicos* dirigida por el Dr. Erik Ramírez Morales y en co dirección del Dr. Francisco Paraguay Delgado.

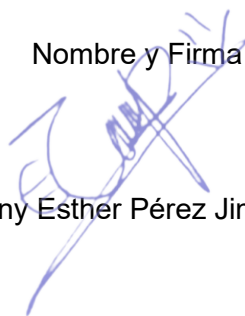
### DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 29 de septiembre de 2025

Nombre y Firma



Limny Esther Pérez Jiménez



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE



División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura



2025  
Mujer  
Indígena

### JEFATURA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 08 de septiembre de 2025.

MEM/AP-DAIA/195/2025


PARA: **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**  
DIRECTORA DE LA DAIA  
DE: COMISIÓN SINODAL  
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE DOCTORADO


Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:


**"Nanopartículas base CeO<sub>2</sub> con propiedades antibacterianas  
y de protección UV inmovilizadas en sustratos orgánicos"**


Desarrollado por la M.C.: **Limny Esther Pérez Jiménez**, del **Doctorado en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.


#### COMITÉ SINODAL

  
DR. JUAN GABRIEL ÁLVAREZ RAMÍREZ  
PRESIDENTE


  
DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES  
SECRETARIO

  
DR. ERIK RAMÍREZ MORALES  
VOCAL 1

  
DRA. LIZETH ROJAS BLANCO  
VOCAL 2

  
DRA. SANDRA JAZMIN FIGUEROA RAMÍREZ  
VOCAL 3

  
DR. JOSÉ GUADALUPE FABIÁN RIVERA TREJO  
VOCAL 4

  
DR. ILDEFONSO ZAMUDIO TORRES  
VOCAL 5



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE



División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura



## DIRECCIÓN

**OFICIO:** DAIA/DIR/1280/2025  
**FECHA:** 11 de septiembre de 2025  
**ASUNTO:** Autorización de examen

**M.C. LIMNY ESTHER PÉREZ JIMÉNEZ**  
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
**PRESENTE**

En respuesta a su solicitud de autorización del examen de grado, bajo la modalidad de Tesis denominado: **"Nanopartículas base CeO<sub>2</sub> con propiedades antibacterianas y de protección UV inmovilizadas en sustratos orgánicos"** por este medio me permito comunicarle que la solicitud es aceptada por lo que deberá proseguir con los trámites respectivos.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

  
**DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**  
**DIRECTORA**

c.c.p. Archivo  
DRA/DMFM / MCA/RACT



**DIRECCIÓN**

## Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 29 de septiembre de 2025

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada *Nanopartículas Base CeO<sub>2</sub> con Propiedades Antibacterianas y de Protección UV Inmovilizadas en Sustratos Orgánicos*.


Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

### COLABORADORES



EGRESADA,  
DIRECTOR Y CODIRECTOR

### TESTIGOS



Edicson Macedonio López Alejandro



Marcela del Carmen Arellano Cortaza

**Dedicatoria**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

A mi madre,  
Por inspirarme siempre

## Agradecimientos

A mis asesores de Tesis, Dr. Erik Ramírez, Dr. Francisco Paraguay y Dra. Lizeth Rojas, quienes me han impulsado a lo largo de todos estos años. Gracias por sus consejos, su amistad, su guía académica y personal en cada proyecto que hemos emprendido.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el recurso económico otorgado a través de la beca de doctorado.

Al comité evaluador, por tomarse el tiempo para aportar sugerencias que mejoraron este trabajo, gracias, Dr. Juan Álvarez, Dra. Laura Díaz, Dra. Lizeth Rojas, Dra. Sandra Figueroa, Dr. Fabián Rivera y Dr. Ildefonso Zamudio.

A las instituciones que abrieron sus espacios para contribuir con mi formación y con el desarrollo de este proyecto, gracias a la DAIA-UJAT, el CIMAV, la UACH y la UNI.

A mis asesores y colaboradores externos que han compartido conmigo su conocimiento y experiencia para hacer más robusto el contenido de esta Tesis, gracias, Dra. Laila Muñoz, Dra. Mónica Gómez, Dr. José Solís.

A mis compañeros en cada una de las instituciones en las que he estado y quienes me han cobijado y ayudado incluso en los experimentos de laboratorio. Gracias a mis compañeros del grupo Semi en DAIA-UJAT; a los técnicos académicos del CIMAV; a Flor y Yecli en la UACH; y a Esmeralda, Carlos y Juan Carlos en la UNI.

A mis amigos, Pedro y Angélica quienes han seguido de cerca mis estudios de posgrado y me han dado muchos ánimos y aventuras.

A mi amiga Brisa, por estar siempre y acompañarme aún en la distancia.

A mis amigos de la vieja guardia semi, Marcela, Fanny, Marisela, Tenoch, Edi y Javi. Hicieron mi travesía en estos años de posgrado más ligera y amena.

## Índice de Contenido

Resumen.....	15
Abstract.....	17
Capítulo 1 .....	19
Introducción.....	19
Marco Teórico .....	21
Propiedades Físicoquímicas y Aplicaciones del CeO <sub>2</sub> .....	21
Propiedades Físicoquímicas del CeO <sub>2</sub> por Efecto de Impurezas.....	22
Mecanismo de Actividad Antibacteriana del CeO <sub>2</sub> . ....	23
Mecanismo de Protección UV del CeO <sub>2</sub> .....	26
Mecanismo de Interacción del CeO <sub>2</sub> con Sustratos Orgánicos. ....	26
Justificación.....	28
Pregunta de Investigación.....	29
Hipótesis .....	29
Objetivo General .....	29
Objetivos Específicos .....	29
Capítulo 2 .....	30
Metodología .....	30
Síntesis de CeO <sub>2</sub> con pH Ácido y Alcalino por el Método de Precipitación.....	30
Síntesis de CeO <sub>2</sub> con Impurezas de Ag y Cu por el Método de Precipitación. ....	30
Inmovilización de Partículas Base CeO <sub>2</sub> en Sustratos de Quitosano. ....	31
Método Uniforme (MU) de Inmovilización de Partículas Base CeO <sub>2</sub> en	
Sustratos de Quitosano. ....	32
Método Heterogéneo (MH) de Inmovilización de Partículas Base CeO <sub>2</sub> en	
Sustratos de Quitosano. ....	32
Inmovilización <i>In Situ</i> de CeO <sub>2</sub> en Sustratos de Algodón. ....	33
Técnicas de Caracterización para el Análisis de los Materiales. ....	35

Evaluación de la Actividad Antibacteriana de Partículas Base $\text{CeO}_2$ en Polvo e Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano.....	36
Liberación de Elementos Metálicos de Películas de Quitosano.....	37
Preparación de la Solución Amortiguadora de Citrato de Sodio. ....	38
Procedimiento Experimental para Evaluar la Liberación de Elementos Metálicos en Medio Líquido. ....	38
Evaluación del Factor de Protección UV de Telas de Algodón con $\text{CeO}_2$ Inmovilizado <i>In Situ</i> .....	39
Procedimiento Experimental para Determinar la Resistencia al Lavado de las Partículas Inmovilizadas <i>in situ</i> en Telas de Algodón. ....	39
Capítulo 3 .....	41
Resultados y Discusión .....	41
Potencial Zeta de Partículas de $\text{CeO}_2$ .....	41
Propiedades fisicoquímicas de $\text{CeO}_2$ con Impurezas de Ag y Cu.....	44
Caracterización Estructural de $\text{CeO}_2$ con Impurezas de Ag y Cu.....	44
Caracterización Morfológica de $\text{CeO}_2$ con Impurezas de Ag y Cu. ....	48
Composición Química de $\text{CeO}_2$ con Impurezas de Ag y Cu. ....	51
Inmovilización de Partículas Base $\text{CeO}_2$ en Sustratos de Quitosano y su Actividad Antibacteriana. ....	56
Caracterización Estructural de Partículas Base $\text{CeO}_2$ Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano. ....	56
Composición Química de Partículas Base $\text{CeO}_2$ Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano. ....	58
Análisis morfológico de Sustratos de Quitosano con Partículas Base $\text{CeO}_2$ Inmovilizadas.....	60
Propiedades Térmicas de Sustratos de Quitosano con Partículas Base $\text{CeO}_2$ Inmovilizadas.....	65
Influencia de Partículas Base $\text{CeO}_2$ Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano en las Propiedades Mecánicas. ....	67

Análisis de la Mojabilidad de Sustratos de Quitosano con Partículas Base CeO <sub>2</sub> Inmovilizadas.....	69
Liberación de Elementos Metálicos de Partículas Base CeO <sub>2</sub> Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano. ....	71
Actividad Antibacteriana de Partículas Base CeO <sub>2</sub> Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano.....	73
Proceso de Formación In situ de CeO <sub>2</sub> en Telas de Algodón. ....	75
Análisis Estructural de CeO <sub>2</sub> Inmovilizado In Situ en Telas de Algodón.....	77
Análisis Morfológico de Partículas de CeO <sub>2</sub> Inmovilizadas In Situ en Telas de Algodón. ....	80
Composición Química en la Superficie de Telas de Algodón con CeO <sub>2</sub> Inmovilizado In Situ, determinada por XPS y EDS. ....	82
Cuantificación de CeO <sub>2</sub> Inmovilizado In Situ en Telas de Algodón. ....	87
Propiedades Mecánicas de Telas de Algodón con Partículas de CeO <sub>2</sub> Inmovilizadas In Situ. ....	89
Factor de Protección UV y Resistencia a Ciclos de Lavado de Telas de Algodón con CeO <sub>2</sub> Inmovilizado In Situ.....	90
Conclusiones y Recomendaciones .....	92
Conclusiones .....	92
Recomendaciones .....	93
Referencias.....	94
Anexos.....	106
Resumen del Proyecto de Tesis, con Carácter de Divulgación .....	106
Publicaciones en Revistas Indexadas .....	108
Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional.....	110

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1</b> Posición $2\theta$ del plano (1 1 1) y ancho a media altura (FWHM). El tamaño del cristal (D) y los parámetros de red se calcularon por refinamiento Rietveld .....	46
<b>Tabla 2</b> Rugosidad promedio y rugosidad al cuadrado de películas de quitosano con partículas base $\text{CeO}_2$ ( $\text{Ag-CeO}_2$ y $\text{Cu-CeO}_2$ ) inmovilizadas por los métodos MU y MH, determinado de las imágenes de AFM.....	65
<b>Tabla 3</b> Propiedades mecánicas de películas de quitosano con partículas inmovilizadas.....	69
<b>Tabla 4</b> Cuantificación por XPS y EDS, de elementos presentes en las telas de algodón con partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). .....	85

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> (a) Celda unitaria del CeO <sub>2</sub> . (b) Principales morfologías de las partículas de CeO <sub>2</sub> .....	21
<b>Figura 2</b> Esquema que representa la estructura de la pared celular de un microorganismo gramnegativo y grampositivo, así como la interacción y mecanismos de actividad antibacteriana de NPs.....	24
<b>Figura 3</b> (a) Estructura de la cisteína. (b) Complejo formado entre grupos tiol y un ion metálico .....	25
<b>Figura 4</b> Esquema del procedimiento de síntesis de CeO <sub>2</sub> en pH ácido por el método de precipitación.....	30
<b>Figura 5</b> Esquema del procedimiento de síntesis de CeO <sub>2</sub> con diferentes cantidades de impurezas de Ag, Cu (1 %, 3 % y 5 %), por el método de precipitación .....	31
<b>Figura 6</b> Esquema del procedimiento experimental para inmovilizar partículas base CeO <sub>2</sub> en películas de quitosano por el método uniforme (MU) .....	32
<b>Figura 7</b> Esquema del procedimiento experimental para inmovilizar partículas base CeO <sub>2</sub> en películas de quitosano por el método heterogéneo (MH) .....	33
<b>Figura 8</b> (a) Curva del proceso de inmovilización in situ de CeO <sub>2</sub> en telas de algodón. (b) Esquema del procedimiento experimental.....	34
<b>Figura 9</b> Esquema del procedimiento experimental para evaluar la actividad antibacteriana de muestras en forma de película y polvo con base en la Norma ASTM E2149-20 .....	37
<b>Figura 10</b> Esquema del procedimiento experimental para preparar la solución amortiguadora de citrato de sodio.....	38
<b>Figura 11</b> Esquema del procedimiento experimental para evaluar la liberación de elementos metálicos de muestras en forma de película y polvo .....	39
<b>Figura 12</b> Esquema del procedimiento experimental para evaluar la resistencia al lavado de las partículas de CeO <sub>2</sub> inmovilizadas in situ en telas de algodón .....	40
<b>Figura 13</b> (a) Gráficos de distribución del potencial zeta del CeO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y alcalino. (b) Interacción de PVP con los cationes de la sal precursora de cerio .....	42
<b>Figura 14</b> Espectros FTIR de CeO <sub>2</sub> sintetizado en medio ácido y alcalino.....	43
<b>Figura 15</b> Patrones de difracción de rayos X de CeO <sub>2</sub> con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu).....	45
<b>Figura 16</b> Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de CeO <sub>2</sub> con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu) .....	48

<b>Figura 17</b> Imágenes SEM de CeO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu). Las flechas señalan los cúmulos de partículas .....	49
<b>Figura 18</b> Imágenes TEM de contraste Z de CeO <sub>2</sub> con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu)	51
<b>Figura 19</b> Mapas de elementos EDS de CeO <sub>2</sub> con diferentes cantidades de impureza (Ag) ....	52
<b>Figura 20</b> Mapas de elementos EDS de CeO <sub>2</sub> con diferentes cantidades de impureza (Cu) ....	53
<b>Figura 21</b> Espectro general XPS de CeO <sub>2</sub> con 5 % de impureza de Cu .....	54
<b>Figura 22</b> Reducción bacteriana Log <sub>10</sub> frente a <i>P. aeruginosa</i> y <i>S aureus</i> ejercida por partículas de CeO <sub>2</sub> con diferentes cantidades de impureza de (a) Ag y (b) Cu .....	55
<b>Figura 23</b> Patrón de difracción de rayos X de películas de quitosano con partículas base CeO <sub>2</sub> (Ag-CeO <sub>2</sub> y Cu-CeO <sub>2</sub> ) inmovilizadas por los métodos MU y MH .....	57
<b>Figura 24</b> (a) Espectros FTIR de sustratos de quitosano con partículas base CeO <sub>2</sub> (Ag-CeO <sub>2</sub> y Cu-CeO <sub>2</sub> ) inmovilizadas por los métodos MU y MH. (b) Esquema de la interacción del CeO <sub>2</sub> con el sustrato de quitosano .....	59
<b>Figura 25</b> Imágenes SEM de la sección transversal de películas de quitosano con partículas inmovilizadas. (a-c) Quitosano puro. (d-f) Ag-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (g-i) Ag-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por MH. (j-l) Cu-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (m-o) Cu-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por MH. Las flechas color azul y amarillo indican los cúmulos de partículas.....	61
<b>Figura 26</b> Espesor determinado de las imágenes SEM de películas de quitosano con partículas base CeO <sub>2</sub> (Ag-CeO <sub>2</sub> y Cu-CeO <sub>2</sub> ) inmovilizadas por los métodos MU y MH .....	62
<b>Figura 27</b> Imágenes de AFM de películas de quitosano con partículas inmovilizadas. (a-c) Quitosano puro. (d-f) Ag-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (g-i) Ag-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por MH. (j-l) Cu-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (m-o) Cu-CeO <sub>2</sub> inmovilizado por MH. Las flechas indican las crestas y valles de los desniveles de la superficie por efecto de las partículas. ....	64
<b>Figura 28</b> Termogramas de películas de quitosano con partículas base CeO <sub>2</sub> (Ag-CeO <sub>2</sub> y Cu-CeO <sub>2</sub> ) inmovilizadas por los métodos MU y MH .....	66
<b>Figura 29</b> Comportamiento mecánico-dinámico de películas de quitosano con partículas base CeO <sub>2</sub> (Ag-CeO <sub>2</sub> y Cu-CeO <sub>2</sub> ) inmovilizadas por los métodos MU y MH.....	68
<b>Figura 30</b> Ángulo de contacto de películas de quitosano con partículas inmovilizadas.....	70
<b>Figura 31</b> Cuantificación de elementos metálicos liberados en agua tridestilada y solución amortiguadora de NPs en polvo e inmovilizadas en películas de quitosano. (a-b) Sistema Ag-CeO <sub>2</sub> . (b-c) Sistemas Cu-CeO <sub>2</sub> .....	72

<b>Figura 32</b> (a) Reducción bacteriana de películas de quitosano con partículas inmovilizadas, frente a <i>P. aeruginosa</i> y <i>S. aureus</i> . (b) Comparación del comportamiento antibacteriano de $\text{Cu-CeO}_2$ en polvo e inmovilizado en películas de quitosano .....	74
<b>Figura 33</b> (a) Curva del proceso de inmovilización in situ de $\text{CeO}_2$ en telas de algodón (b) Rendimiento teórico de la reacción de formación de $\text{CeO}_2$ .....	77
<b>Figura 34</b> (a) Patrón DRX de telas de algodón con partículas base $\text{CeO}_2$ inmovilizadas in situ. (b) Patrón DRX ampliado en el intervalo $2\theta$ de $25^\circ$ a $80^\circ$ .....	78
<b>Figura 35</b> (a-c) Patrones de difracción, y (d-e) área selecta de partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas in situ en telas de algodón .....	80
<b>Figura 36</b> Imágenes SEM de telas de algodón con partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas in situ, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). Las flechas rojas señalan el $\text{CeO}_2$ aglomerado .....	81
<b>Figura 37</b> Distribución del tamaño de partícula de $\text{CeO}_2$ inmovilizado in situ en telas de algodón, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %) .....	82
<b>Figura 38</b> Espectro general XPS de telas de algodón con partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %).....	83
<b>Figura 39</b> Espectro XPS de alta resolución del Ce 3d en telas de algodón con partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %) .....	84
<b>Figura 40</b> Espectro XPS de alta resolución de telas de algodón con partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas in situ, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). (a) C 1s. (b) O1s .....	86
<b>Figura 41</b> Comparación cuantitativa de la masa $\text{CeO}_2$ inmovilizado in situ en telas de algodón, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). Los datos corresponden a cálculos teóricos y experimentales, determinados por ICP-OES.....	88
<b>Figura 42</b> (a) Resistencia a la tracción y desplazamiento por tracción de telas con $\text{CeO}_2$ inmovilizado in situ. (b) Imágenes de telas con $\text{CeO}_2$ inmovilizado, rotas después del ensayo de resistencia al estallido .....	89
<b>Figura 43</b> (a) Factor de protección UV en telas de algodón con partículas de $\text{CeO}_2$ inmovilizadas In Situ. (b) Cantidad de $\text{CeO}_2$ por gramo de tela antes y después de 50 lavadas cuantificado por ICP-OES .....	90

## Resumen

Las nanopartículas (NPs) base  $\text{CeO}_2$  han demostrado poseer actividad antibacteriana y de protección UV. Esto las hace adecuadas para implementarse como agente antimicrobiano y bloqueador UV. Una de sus desventajas es que se presentan generalmente en forma de polvos, lo que dificulta aplicarlas para evitar el crecimiento de bacterias en alimentos o como fotoprotector. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se propuso inmovilizarlas en sustratos de quitosano y algodón, para obtener dos materiales funcionales con aplicaciones antimicrobianas y de foto protección, que conservaran sus propiedades en el tiempo y liberaran al medio ambiente la menor cantidad posible de NPs. Para ello, primero se analizó la cantidad adecuada de impurezas (Ag, Cu) en el  $\text{CeO}_2$  necesarias para obtener NPs antibacterianas. El proceso de síntesis se realizó por el método de precipitación a partir de nitrato de cerio hexahidratado, con 1 %, 3 % y 5 % de sales precursoras de nitratos de plata (Ag) y cobre (Cu). Los resultados de caracterización por difracción de rayos X mostraron que a mayor cantidad de impurezas las NPs fueron más pequeñas ( $\sim 6.5$  nm), pero hubo más aglomeración. Además, se observó por técnicas de microscopía que la Ag se depositó como una segunda fase, formando NPs de  $\sim 30$  nm; por su parte, el Cu se disolvió en la red cristalina del  $\text{CeO}_2$ . La evaluación antibacteriana evidenció que 5 % de Ag fue la cantidad óptima para inhibir el crecimiento de *P. aeruginosa* y *S. aureus* (99 % de reducción). Asimismo, el Cu presentó menor actividad (entre 48 % y 57 % de reducción bacteriana). Con base en estos resultados, se utilizaron las NPs con 5 % de impurezas para inmovilizarlas en quitosano. Para preparar los sustratos se utilizó el método de molde, variando la técnica de dispersar las NPs. La primera técnica se denominó MU, en la cual las NPs se mezclaron con una solución de quitosano. La segunda técnica fue el método MH, en el que primero se dispersaron las NPs en el molde y después se agregó la solución de quitosano. En ambos métodos, se realizó un proceso de secado para obtener los sustratos en forma de película. Posteriormente, se analizaron sus propiedades mecánicas y se determinó que el método MU formó películas más resistentes a la tracción (entre 21 MPa y 48 MPa) que el MH (entre 7 MPa y 15 MPa). Por técnicas de microscopía se observó que las NPs se distribuyeron de manera homogénea en las películas MU; mientras que en las MH se encapsularon y depositaron en zonas aisladas, lo que les dio más rugosidad ( $\sim 3$  nm) y espesor variable (entre  $10 \mu\text{m}$  y  $30 \mu\text{m}$ ). En el espectro FTIR se observaron corrimientos en la posición de las bandas de los grupos -OH y -NH, lo que sugirió la interacción química entre estas especies y las NPs. Esta interacción propició que se liberaran menor cantidad de elementos metálicos de las NPs inmovilizadas en quitosano que de los polvos. La evaluación antibacteriana mostró que la actividad de las NPs con impureza de Ag se mantuvo ( $> 99$  %).

Por su parte, las de impureza de Cu aumentaron su capacidad de inhibición al inmovilizarse en los sustratos (> 90 %). Finalmente, se inmovilizaron *in situ* NPs de CeO<sub>2</sub> en telas de algodón, por el método de agotamiento. Se utilizaron diferentes cantidades de la sal precursora de cerio (1-5 %), para estudiar su efecto sobre la capacidad de protección UV (UPF). Los resultados de los difractogramas de rayos X revelaron que el método de agotamiento fue adecuado para sintetizar *in situ* NPs cristalinas de CeO<sub>2</sub> de tamaño ~3-6 nm. Por microscopía electrónica de barrido se observó que las NPs tendieron a aglomerarse conforme aumentó la cantidad de nitrato de cerio agregado en el proceso de inmovilización. En los espectros de XPS se observaron cambios en las energías de enlace del C1s y el O1s. Por lo tanto, se infirió que existió una interacción química entre los grupos OH de la celulosa y las NPs. Además, los valores de UPF calculados mostraron que las telas ofrecen excelente protección UV (UPF = 50+), incluso con 1 % de sal precursora de cerio. Además, se evaluó la tendencia de las NPs a desprenderse con los ciclos de lavado y se encontró que después de 50 ciclos las telas conservaron más del 50 % de las NPs, y la protección UV siguió siendo excelente. A partir de estos resultados, se concluyó que inmovilizar NPs base CeO<sub>2</sub> en sustratos de quitosano y algodón permite aplicarlas de manera práctica para aprovechar su capacidad antibacteriana y fotoprotectora. Conservando sus propiedades en el tiempo y reduciendo la cantidad de elementos liberados al medio ambiente.

**Palabras clave:** CeO<sub>2</sub>, partículas inmovilizadas, películas de quitosano, telas de algodón, actividad antibacteriana

### Abstract

CeO<sub>2</sub>-based nanoparticles (NPs) have been shown to possess antibacterial and UV protection properties. This makes them suitable for use as antimicrobial agents and UV blockers. One of their disadvantages is that they generally come in powder form, which makes it difficult to apply to prevent bacterial growth in food or as a photoprotective agent. Therefore, this research project proposed immobilizing them in chitosan and cotton substrates. The aim was to obtain two functional materials with antimicrobial and photoprotective applications that would retain their properties over time and release as few NPs as possible into the environment. To this end, the appropriate quantity of impurities (Ag, Cu) in CeO<sub>2</sub> necessary to obtain antibacterial NPs was first analyzed. These were synthesized by the precipitation method from cerium nitrate hexahydrate, with 1%, 3%, and 5% precursor salts of silver (Ag) and copper (Cu) nitrates. The results of characterization by X-ray diffraction showed that the greater quantity of impurities, the smaller the NPs (~6.5 nm) but there was more agglomeration. In addition, microscopy techniques showed that Ag was deposited as a second phase forming NPs of ~30 nm, and Cu dissolved in the CeO<sub>2</sub> crystal lattice. Antibacterial evaluation showed that 5 % Ag was the optimal amount to inhibit the growth (99% reduction) of *P. aeruginosa* and *S. aureus*. On the other hand, Cu showed lower activity (between 48% and 57% reduction). Based on these results, NPs with 5 % impurities were used to immobilize them in chitosan. To prepare the substrates, the casting method was used, varying the technique for dispersing the NPs. In the MU technique, the NPs were mixed with a chitosan solution. In the MH method, the NPs were first dispersed in the mold and then the chitosan solution was added. This was followed by a drying process to obtain film-shaped substrates. Their mechanical properties were analyzed, and it was determined that the MU method formed films that were more resistant to tensile strength (between 21 MPa and 48 MPa) than the MH method (between 7 MPa and 15 MPa). Microscopy techniques showed that the NPs were distributed homogeneously in the MU films, while in the MH films they were encapsulated and deposited in isolated areas, giving them greater roughness (~3 nm) and variable thickness (between 10 μm and 30 μm). The FTIR spectrum showed shifts in the position of the -OH and -NH group bands, suggesting chemical interaction between these species and the NPs. This interaction led to the release of fewer metallic elements from the NPs immobilized in chitosan than from the powders. The antibacterial evaluation showed that the activity of the NPs with Ag impurity was maintained (> 99%). On the other hand, those with Cu impurity increased their inhibition capacity when immobilized in the substrates (> 90%). Finally, CeO<sub>2</sub> NPs were immobilized *in situ* on cotton fabrics using the exhaust dyeing method. Different quantities of cerium precursor salt (1-5%)

were used to study its effect on UV protection capacity (UPF). The results of the X-ray diffractograms revealed that the exhaust dyeing method was suitable for *in situ* synthesizing crystalline CeO<sub>2</sub> NPs with a size of ~3-6 nm. Scanning electron microscopy showed that the NPs tended to agglomerate as the quantity of cerium nitrate added in the immobilization process increased. Changes in the binding energies of C1s and O1s were observed in the XPS spectra. Therefore, it was inferred that there is a chemical interaction between the OH groups of cellulose and the NPs. In addition, the calculated UPF values showed that the fabrics offer excellent UV protection (UPF = 50+), even with 1% cerium precursor salt. The tendency of the NPs to detach with washing cycles was evaluated, and it was found that after 50 cycles, the fabrics retained more than 50% of the NPs, and UV protection remained excellent. Based on these results, it was concluded that immobilizing CeO<sub>2</sub>-based NPs in chitosan and cotton substrates allows them to be applied in a practical way to take advantage of their antibacterial and photoprotective capacity. This preserves their properties over time and reduces the quantity of elements released into the environment.

**Keywords:** CeO<sub>2</sub>, immobilized particles, chitosan films, cotton fabrics, antibacterial activity

## Capítulo 1

### Introducción

Los nanomateriales han emergido como una alternativa tecnológica de solución a problemas de salud pública y medio ambiente. Sus propiedades fisicoquímicas a escala nanométrica permiten desarrollar sistemas para diversas aplicaciones. Por ejemplo, actividad antimicrobiana y de protección contra radiación ultravioleta (UV). Utilizar la nanotecnología en estos campos contribuye al combate de microorganismos patógenos prioritarios, así como a la creación de materiales protectores y seguros en ámbitos hospitalarios, alimentarios y textiles. Los cuales requieren un equilibrio entre eficacia funcional y bajo impacto ambiental.

En este contexto, el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) destaca entre los óxidos metálicos más prometedores. Esto se debe a su capacidad para actuar como agente antimicrobiano y fotoprotector (Y. Li et al., 2019). A diferencia de otros nanomateriales, en el  $\text{CeO}_2$  ocurren reacciones redox entre los estados de oxidación  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , lo que le permite interactuar con especies reactivas de oxígeno (ROS) de forma controlada. Por lo tanto, su capacidad redox reduce el daño oxidativo en células de mamíferos. Esta característica le confiere baja citotoxicidad para aplicarse en el diseño empaques de alimentos o textiles de uso cotidiano, productos donde el contacto con el ser humano es constante (Mohajeri et al., 2025).

El  $\text{CeO}_2$  se presenta comúnmente en forma de nanopartículas en polvo (NPs). Sin embargo, su uso tiene limitaciones importantes. De manera particular, su lixiviación al medio ambiente contribuye a generar acumulación de metales que afectan la salud de organismos acuáticos y terrestres (Kapil et al., 2023). Para enfrentar este problema, una solución efectiva es inmovilizar las NPs en matrices orgánicas, esto controla su liberación, evita su degradación prematura, y optimiza su funcionalidad en el tiempo.

A pesar del creciente interés en este tipo de estrategias, pocos estudios han abordado aspectos relevantes. Por ejemplo, la relación entre el método de inmovilización y el mecanismo de interacción entre el  $\text{CeO}_2$  y matrices naturales como el quitosano y la celulosa. Además, no se ha determinado la cantidad de elementos que se liberan de las NPs de  $\text{CeO}_2$  inmovilizadas en sustratos. Este aspecto es relevante porque su uso desmedido representa un riesgo ambiental. Asimismo, falta estudiar la durabilidad de sus propiedades en función del tiempo de uso. Este es un factor crítico para implementar los nanomateriales en productos útiles para la sociedad.

En el presente trabajo de investigación, se evaluó de forma integral el comportamiento de NPs base  $\text{CeO}_2$  inmovilizadas en sustratos orgánicos de quitosano y algodón. En la primera parte de la investigación, se estudiaron las propiedades fisicoquímicas del  $\text{CeO}_2$  modificado con

plata y cobre (Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub>). En una segunda fase del proyecto se prestó especial atención al efecto que ejerce el método de inmovilización sobre la interacción NPs-sustrato. Además, se estudió el impacto de la lixiviación de metales sobre la actividad antimicrobiana, que es un área poco explorada hasta ahora.

Por su parte, el estudio antimicrobiano se enfocó en dos de las bacterias patógenas más relevantes de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS). Estos microorganismos fueron la *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) y el *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Ambas especies se encuentran dentro de la lista de patógenos prioritarios resistentes a antibióticos publicada por la OMS, debido a su alta virulencia y resistencia a tratamientos convencionales (OMS, 2017).

La tercera etapa del proyecto se enfocó en inmovilizar NPs de CeO<sub>2</sub> en un sustrato de algodón. A partir de diferentes porcentajes de la sal precursora de cerio, se determinó la cantidad adecuada necesaria para obtener telas con excelente protección UV. A la par, se estudió el tipo de interacción entre las NPs y el sustrato; la morfología y el tamaño de las partículas; las propiedades mecánicas de los sustratos de algodón; y la durabilidad de la protección UV después de múltiples ciclos de lavado.

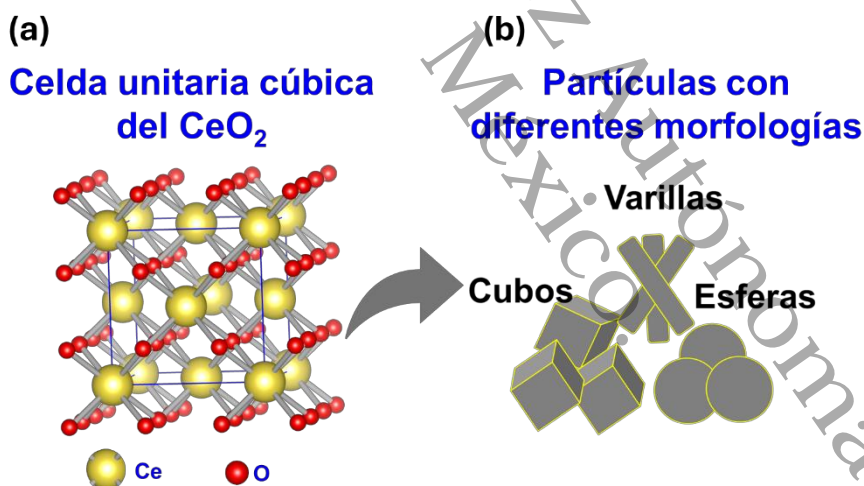
Este estudio contribuyó con conocimientos científicos que permitan diseñar materiales avanzados, seguros y sostenibles. Esto les confiere potencial aplicación en empaques, superficies médicas y textiles funcionales, especialmente útiles en regiones donde la incidencia de enfermedades infecciosas y la exposición a radiación solar son elevadas.

### Marco Teórico

**Propiedades Fisicoquímicas y Aplicaciones del CeO<sub>2</sub>.** El cerio es el elemento químico de las tierras raras más abundante de la corteza terrestre (alrededor del 0.0046% en peso). A diferencia de la mayoría de los metales de tierras raras, el cerio presenta dos estados de oxidación (Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>) (Scirè & Palmisano, 2020). Como óxido metálico (CeO<sub>2</sub>) su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras tipo fluorita, en un arreglo que comprende ocho átomos de oxígeno unidos a un átomo de cerio, los cuales se ensamblan para formar partículas de naturaleza policristalina como se ilustra en la Figura 1a (Singh et al., 2020). Estas partículas tienen diferentes formas, por ejemplo, esferas, varillas, cubos, entre otras (Figura 1b). Características como la forma, el tamaño, el grado de aglomeración, así como la composición química y demás propiedades, son controladas por las condiciones de síntesis, así como por la presencia de impurezas.

**Figura 1**

(a) Celda unitaria del CeO<sub>2</sub>. (b) Principales morfologías de las partículas de CeO<sub>2</sub>



Para la síntesis de CeO<sub>2</sub> se utilizan diferentes métodos que se clasifican en dos grupos: el método “*top down*” y el “*bottom up*”. La ventaja del segundo sobre el primero es que ofrece control sobre las propiedades fisicoquímicas, así como menos defectos en las partículas (Abid et al., 2022). Entre las técnicas *bottom up* se encuentra la síntesis por precipitación que produce partículas de tamaños entre 3 nm y 10 nm (Mekuye & Abera, 2023). En este método, la agregación de las partículas se reduce con el uso de tensioactivos como la polivinilpirrolidona (PVP) (Javed et al., 2020). Para que el CeO<sub>2</sub> presente actividad antibacteriana y de protección UV mejorada, se requiere que las NPs no se aglomeren y sean de tamaño menor a 10 nm (Menichetti et al., 2023). Por esta razón, las NPs sintetizadas en este trabajo, se obtuvieron por precipitación química, utilizando PVP para evitar la aglomeración.

El CeO<sub>2</sub> se aplica en diversas áreas. La actividad antibacteriana y la protección UV constituyen dos propiedades que se aprovechan para ofrecer alternativas de solución en ámbitos como la industria alimentaria, el sector hospitalario y la industria textil. Por tal motivo, este proyecto se enfocó en aprovechar estas ventajas para inmovilizar NPs base CeO<sub>2</sub> en sustratos de quitosano y algodón. Los sustratos de quitosano ofrecen la oportunidad de usarse como empaques antibacterianos de alimentos. Por su parte, los de algodón, como materia prima para fabricar prendas con protección UV.

Es importante señalar que, para que las NPs ejerzan actividad antibacteriana se requiere que su superficie tenga carga positiva. En este sentido, diversos autores han reportado que el tipo de carga depende del pH de síntesis. Kosmulski (2023) mencionó que en condiciones ácidas la carga tiende a ser positiva por el exceso de iones H<sup>+</sup>, y en condiciones alcalinas es negativa por la presencia de iones OH<sup>-</sup>. Sin embargo, la información disponible acerca de este hecho sigue siendo ambigua. Por lo tanto, en la síntesis reportada en esta Tesis, se investigó la influencia que desempeña el pH para obtener NPs con carga positiva.

**Propiedades Físicoquímicas del CeO<sub>2</sub> por Efecto de Impurezas.** En ocasiones, la capacidad antibacteriana del CeO<sub>2</sub> se limita por factores intrínsecos. Por lo tanto, agregar cantidades pequeñas de impurezas con actividad biocida asegura el rendimiento de las partículas. Dos de los metales que se utilizan para modificar el CeO<sub>2</sub> son la Ag y el Cu, estos tienen efecto sobre propiedades como el tamaño de las partículas porque la tasa de nucleación disminuye y se modifica el proceso de cristalización.

Desde el punto de vista termodinámico, la cristalización de un compuesto ocurre cuando los átomos o moléculas se agrupan de forma estable para formar partículas. Este paso inicial se conoce como nucleación, durante el cual los átomos agrupados generan partículas con un tamaño mínimo llamado radio crítico. En soluciones con impurezas, este radio es menor que en soluciones puras, lo que favorece la formación de partículas más pequeñas (Abbona & Aquilano, 2010; Boistelle, 1982; Mahadevan, 2019). De acuerdo con Lallo da Silva *et al.* (2019), un tamaño reducido aumenta el área de contacto con los microorganismos y mejora la actividad antibacteriana. Por lo tanto, se esperaba que agregar impurezas de Ag y Cu en la síntesis reportada en este trabajo, tuviera el efecto de disminuir el tamaño de las NPs. Esto con el objetivo de mejorar sus propiedades antibacterianas.

Por otra parte, fue relevante determinar el tipo de interacción de la impureza con el óxido metálico. Ya que esta interacción modifica las propiedades fisicoquímicas y la capacidad antibacteriana. De acuerdo con diferentes características, una impureza se deposita como un dopante o forma una fase diferente. Esto depende del radio iónico, la solubilidad o el potencial

químico. El radio iónico del cerio es  $\sim 1.0 \text{ \AA}$  y  $0.97 \text{ \AA}$  para los estados de oxidación  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ , respectivamente. A su vez, el radio iónico del  $\text{Cu}^{2+}$  es  $0.73 \text{ \AA}$ , y para la  $\text{Ag}^+$   $1.15 \text{ \AA}$ . Tomando en cuenta estos valores, era probable que el Cu actuara como dopante y la Ag formara una fase nueva en la matriz de  $\text{CeO}_2$ . Para el caso del Cu, se ha reportado que la solubilidad en la red cristalina del  $\text{CeO}_2$  depende de la concentración que se agregue. En este sentido, Ducka et al. (2024) reportaron que menos de 10 % mol de Cu se disuelven en la red cristalina y conserva una sola fase. Con base en lo anterior, se seleccionaron tres cantidades de las impurezas menores a 10 % (1 %, 3 % y 5 %), para modificar las NPs de  $\text{CeO}_2$ . Además, se estudiaron los cambios en sus propiedades fisicoquímicas y el efecto sobre la actividad antibacteriana.

**Mecanismo de Actividad Antibacteriana del  $\text{CeO}_2$ .** Las NPs de óxidos metálicos han demostrado propiedades antibacterianas frente a un amplio espectro de cepas grampositivas y gramnegativas. Los mecanismos de actividad aún no se han explicado a fondo; sin embargo, de manera general se han propuesto dos rutas principales como las responsables: el estrés oxidativo y la liberación de especies metálicas (L. Wang et al., 2017). El mecanismo de acción no solo depende de las propiedades de las partículas sino también de la naturaleza de la célula bacteriana.

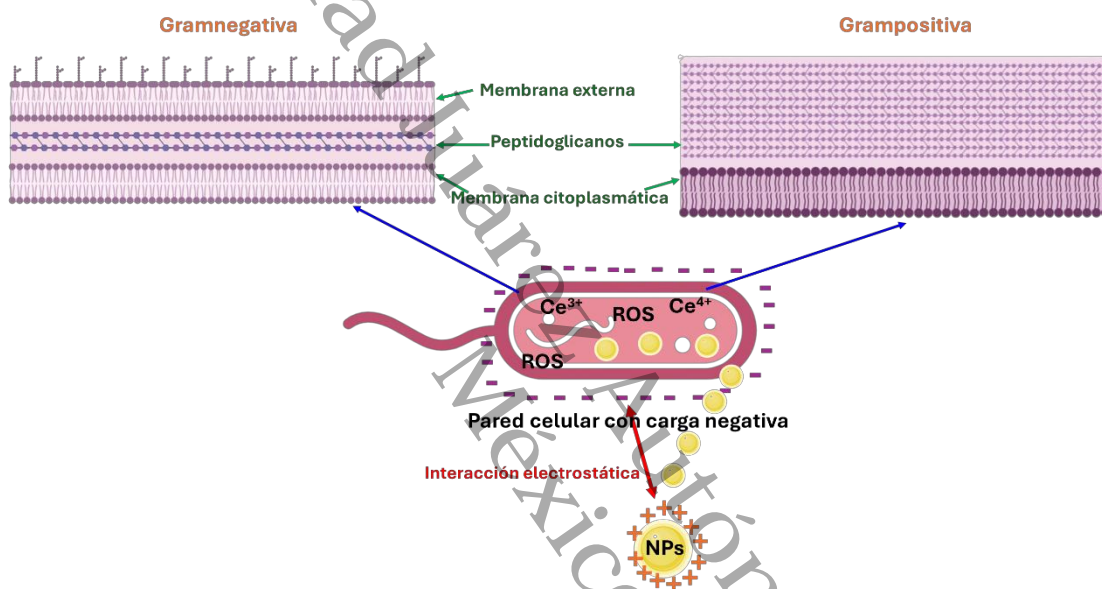
Las bacterias son microorganismos unicelulares procariontes. De acuerdo con su pared celular se clasifican en gramnegativas y grampositivas (Figura 2). Las primeras tienen una membrana citoplasmática seguida de una capa de peptidoglicanos de espesor entre 2 nm y 7 nm. A esta capa se encuentra unida por medio de lipoproteínas, una membrana externa compuesta por lípidos y lipopolisacáridos (Impey et al., 2020). Dentro de esta clasificación se encuentra la *P. aeruginosa* (Urganci et al., 2022), un microorganismo aerobio facultativo que mide entre  $2 \mu\text{m}$  y  $5 \mu\text{m}$ . Su temperatura de crecimiento está en el intervalo de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , y resiste hasta  $42 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, las grampositivas se componen de la membrana citoplasmática y la capa de peptidoglicanos. El espesor de esta última mide entre 30 nm y 100 nm, está constituida de glicanos lineales unidos entre sí por péptidos cortos. Estos glicanos comprenden disacáridos compuestos de ácidos N-acetilglucosamina y N-acetilmurámico, conectados entre sí por enlaces glucosídicos  $\beta$ -(1, 4). Además, se encuentra presente el ácido teicoico, un glicopolímero aniónico que le confiere carga negativa a la pared celular (Pasquina-Lemonche et al., 2020). El *S. aureus* es una bacteria que pertenece al grupo grampositivo (Sutton et al., 2021). Es de forma esférica y mide entre  $0.5 \mu\text{m}$  y  $1.5 \mu\text{m}$ . Su temperatura óptima de crecimiento es  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ , aunque resiste en el intervalo de  $7 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $48 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dependiendo de la estructura de su pared celular, las bacterias presentan niveles distintos de resistencia. Es decir, un tipo de NPs puede ser efectiva para algunas células, pero no para otras. Por tal motivo, en este estudio se seleccionó el modelo gramnegativo *P. aeruginosa* y el grampositivo *S. aureus*, para determinar si alguno presentaba resistencia a las NPs base  $\text{CeO}_2$  en polvo e inmovilizadas.

## Figura 2

Esquema que representa la estructura de la pared celular de un microorganismo gramnegativo y grampositivo, así como la interacción y mecanismos de actividad antibacteriana de NPs



Se mencionó en párrafos anteriores que existen principalmente dos mecanismos de acción antibacteriana. Sin embargo, para que estos se lleven a cabo, es necesario el contacto del  $\text{CeO}_2$  con la pared celular cargada negativamente (Mendes et al., 2022). Por lo tanto, se prefiere que las NPs tengan carga positiva en la superficie para que haya interacción electrostática con el microorganismo. Una vez establecido el contacto, las partículas interactúan con la membrana externa, estas inducen estrés oxidativo sobre la célula; o bien, los elementos metálicos de las NPs desintegran la membrana (Girma et al., 2024). Algunos autores mencionan que las NPs tienden a atravesar la pared celular e introducirse en la célula (Alabresm et al., 2021). Sin embargo, hasta ahora no se ha reportado evidencia alguna de la presencia de  $\text{CeO}_2$  en el interior de células bacterianas. Por lo tanto, se asume que solo en la membrana externa ocurre estrés oxidativo e interacción con las especies metálicas.

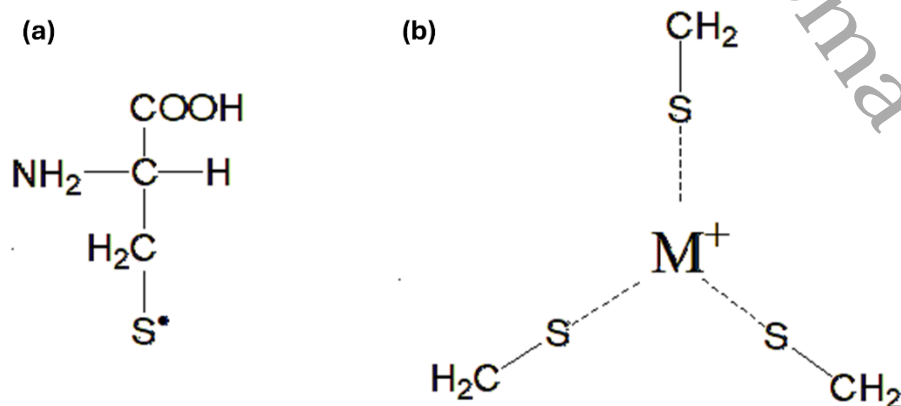
El estrés oxidativo es causado por ROS que incluyen radicales hidroxilo y superóxido. La acumulación de estos daña las proteínas, los lípidos y los ácidos nucleicos, lo que lleva a las células a una situación de estrés y muerte posterior (Mammari et al., 2022; Mazur et al., 2020).

Por su parte, la liberación de elementos metálicos actúa tanto en la pared celular como en la membrana citoplasmática. Cuando los iones se unen a la pared celular inducen la permeabilidad de la membrana y se introducen en el citoplasma. Allí, desnaturalizan las proteínas, rompiendo los enlaces que mantienen su estructura. Además, se unen a los nucleótidos del ADN ocasionando la muerte de la célula (Shabatina et al., 2023; Slavin et al., 2017).

Las proteínas presentes en la pared celular de las bacterias contribuyen para mantener la integridad de la célula y regular sus funciones. Están compuestas por unidades más pequeñas llamadas aminoácidos, uno de ellos es la cisteína, que tiene un grupo tiol en su estructura (Figura 3a), este es altamente reactivo y actúa como nucleófilo. Además, tiene gran afinidad por los grupos metálicos. Asimismo, al estar en medios acuosos las partículas se oxidan y se disuelven en iones metálicos (Ozidal & Gurkok, 2022). Una vez que los iones se encuentran dentro de la célula, interactúan con los grupos tiol, principalmente (Slavin et al., 2017). La unión covalente entre el ion metálico y el azufre forman complejos que oxidan y alteran la estructura del aminoácido y a su vez de la proteína (Figura 3b). Esto desnaturaliza e interrumpe sus funciones en la célula bacteriana (Giles et al., 2003; Ma et al., 2022).

### Figura 3

(a) Estructura de la cisteína. (b) Complejo formado entre grupos tiol y un ion metálico



Los mecanismos de actividad antibacteriana se han estudiado para materiales en polvo. Sin embargo, estos pueden actuar diferente cuando las NPs se encuentran inmobilizadas. Por consiguiente, como parte de los experimentos de esta investigación, se evaluó si la actividad

antibacteriana de las NPs base  $\text{CeO}_2$ , aumentó o disminuyó cuando se inmovilizaron en el sustrato de quitosano.

**Mecanismo de Protección UV del  $\text{CeO}_2$ .** La protección UV que ejerce el  $\text{CeO}_2$  se debe a su alto índice de refracción y su capacidad para absorber y dispersar la radiación UV (Ditlopo et al., 2022). Razón por la cual, al inmovilizarlo en textiles actúa como un filtro solar eficaz, con potencial aplicación para fabricar prendas que protejan a quienes tienen actividades a la intemperie. A diferencia de otros óxidos metálicos que a través de ROS degradan las fibras con el tiempo, el  $\text{CeO}_2$  presenta una menor fotoactividad, lo que reduce el daño oxidativo en los textiles y prolonga su vida útil (Ibrahim, 2021). Esta propiedad proporciona una protección eficiente y duradera contra los efectos nocivos de la radiación solar, como el envejecimiento prematuro de los materiales y la exposición de la piel a la radiación UV.

Teóricamente, el mecanismo de protección UV del  $\text{CeO}_2$  ocurre por transferencia de cargas. Este intercambio se lleva a cabo entre los estados  $\text{O } 2p$  y  $\text{Ce } 4f$  del  $\text{O}^{2-}$  y el  $\text{Ce}^{4+}$ , respectivamente; donde los electrones pasan del orbital  $2p$  del oxígeno al orbital  $4f$  del cerio al absorber fotones UV. Además, se considera que la transición es más fuerte que en los estados  $4f^1-5d^1$  del  $\text{Ce}^{3+}$ ; por lo tanto, es deseable que el estado de valencia  $\text{Ce}^{4+}$  se encuentre en mayor proporción (W. Wang et al., 2019). Estos estados se modifican por efecto del proceso de síntesis o por la concentración del material precursor de cerio. Estudiar la influencia de la cantidad de nitrato de cerio utilizado en el proceso de inmovilización de  $\text{CeO}_2$  en algodón, fue relevante para determinar la proporción de los estados de oxidación  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Además, de conocer la influencia sobre el nivel de protección UV que ofrecen las NPs; es decir, bueno, muy bueno o excelente.

**Mecanismo de Interacción del  $\text{CeO}_2$  con Sustratos Orgánicos.** Los sustratos para inmovilizar las NPs pueden ser orgánicos o inorgánicos. En este trabajo se utilizaron sustratos orgánicos como el algodón y el quitosano. Su principal ventaja es que no representan un medio de contaminación ambiental. El algodón está compuesto por celulosa, el biopolímero más abundante de la naturaleza; por su parte, el quitosano ocupa el segundo lugar en disponibilidad (X. Wang et al., 2023). Ambos son biodegradables y biocompatibles, esto los hace ideales para usarse como materia prima de empaques antimicrobianos de alimentos, y prendas de vestir con protección UV.

Se conoce que la interacción del sustrato con las NPs es física y/o química. Cuando la interacción es física las partículas se encuentran adsorbidas y su desprendimiento ocurre con facilidad. Si la interacción es química, la unión entre el óxido metálico y la molécula orgánica es

mediante enlaces covalentes, puentes de hidrogeno o fuerzas de Van der Waals. Esta interacción depende del tipo de partícula, el tipo de sustrato, el procedimiento para inmovilizar las NPs y el acabado final (Almeida & Ramos, 2017).

Las matrices orgánicas como el quitosano y el algodón poseen grupos funcionales con los que interactúan las sales precursoras de los óxidos metálicos. Principalmente, los grupos hidroxilo están disponibles para formar puentes de hidrogeno con las NPs. Además, otro tipo de fuerzas como las interacciones Van der Waals forman agregados entre las partículas, lo que propicia la formación de cúmulos en la matriz orgánica (Khoerunnisa et al., 2023).

Este trabajo no solo se enfocó en fabricar materiales con actividad antibacteriana y de protección UV. Un aspecto relevante fue asegurar la durabilidad en el tiempo de las propiedades de las NPs inmovilizadas. Así como garantizar la menor lixiviación posible de elementos metálicos del sustrato hacia el medio ambiente. Por lo tanto, fue esencial estudiar la interacción entre las NPs y el sustrato. Esta interacción depende del método de inmovilización; por ello, se estudió con detalle la técnica utilizada para fijar las NPs en ambos sustratos y determinar la que ofreciera los mejores resultados.

México. Autónoma de Tabasco.

### **Justificación**

En México, y particularmente en regiones como Tabasco, el clima cálido-húmedo y la alta incidencia de radiación solar durante la mayor parte del año representan retos importantes en términos de salud pública. Estas condiciones favorecen el crecimiento acelerado de microorganismos en alimentos, y aumentan la exposición de la población a los efectos nocivos de la radiación UV. Lo que deriva en infecciones causadas por microorganismos patógenos y enfermedades cutáneas por daño UV.

De acuerdo con el Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica, en 2022 se registraron en México 3 457 964 casos de enfermedades infecciosas intestinales, incluyendo más de 23 000 casos por intoxicación alimentaria bacteriana (saludni, 2022). Por otra parte, es importante considerar que las infecciones intrahospitalarias, prolongaron la estancia de los pacientes en los hospitales entre 5.9 y 9.6 días, lo que aumentó el riesgo de mortalidad en un 6.9 %. Sin embargo, menos del 10 % de las unidades hospitalarias en México reportaron periódicamente la incidencia de estas infecciones, lo que dificultó la evaluación y mejora de los servicios de salud (León-Gutiérrez et al., 2017).

Respecto al daño por radiación UV, se considera que el índice de radiación es muy alto en regiones altas, costeras y cercanas al ecuador. En el año 2024 se estimó que el promedio anual en el país fue superior a 10.7, esto desencadenó diversos problemas de salud en la piel como el melanoma, que en 1 de cada 3 casos fue por exposición a radiación UV (López-Saldaña et al., 2024).

En este contexto, el desarrollo de tecnologías que combinen propiedades antibacterianas y de protección UV resulta de gran relevancia. Las NPs de  $\text{CeO}_2$  llevan a cabo estas funciones, gracias a su capacidad de liberar elementos metálicos y su eficiencia en la absorción de radiación UV. Sin embargo, utilizar el  $\text{CeO}_2$  en forma de polvo presenta riesgos de toxicidad y dificultad de manejo. Por lo tanto, el enfoque de este trabajo fue inmovilizar las NPs en sustratos en forma de películas de quitosano y telas de algodón. Así como determinar el método adecuado para garantizar que las NPs no se desprendieran. Este hecho aseguró conservar sus propiedades a través del tiempo, y contribuir con reducir el impacto ambiental que representan los nanomateriales. Por otro lado, a partir de la fabricación de películas de quitosano con NPs se demostró que es posible diseñar empaques antimicrobianos para inhibir el crecimiento de microorganismos en alimentos. Asimismo, la inmovilización de  $\text{CeO}_2$  en telas de algodón es un recurso que se puede aprovechar para confeccionar prendas con protección UV, funcionales para quienes están expuestos a la intemperie.

### **Pregunta de Investigación**

¿Inmovilizar partículas base  $\text{CeO}_2$  en sustratos orgánicos crea una interacción química que ancla las partículas al sustrato evitando que se desprendan, para prolongar la actividad antibacteriana y de protección UV de las partículas?

### **Hipótesis**

Inmovilizar partículas base  $\text{CeO}_2$  en sustratos orgánicos promueve la formación de complejos químicos, lo que permite la liberación controlada de elementos metálicos para disminuir la lixiviación de partículas al medio ambiente, así como prolongar la actividad antibacteriana y de protección UV de las partículas inmovilizadas.

### **Objetivo General**

Evaluar la propiedad antibacteriana y de protección UV de NPs base  $\text{CeO}_2$  inmovilizadas en sustratos de quitosano y algodón, en función de las propiedades fisicoquímicas y el método de inmovilización de las NPs en los sustratos.

### **Objetivos Específicos**

1. Medir el potencial zeta de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  para determinar la influencia del pH de la síntesis en la carga superficial, y evaluar la actividad antibacteriana frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus* de las partículas con carga positiva
2. Determinar el porcentaje óptimo entre 1 %, 3 % y 5 % de sal de nitrato de Ag y Cu, necesario para sintetizar NPs de Ag- $\text{CeO}_2$  y Cu- $\text{CeO}_2$  con actividad antibacteriana frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus*.
3. Evaluar la interacción NPs-sustrato de Ag- $\text{CeO}_2$  y Cu- $\text{CeO}_2$  inmovilizadas en películas de quitosano en función del método de preparación.
4. Comparar la actividad antibacteriana de NPs de Ag- $\text{CeO}_2$  y Cu- $\text{CeO}_2$  en polvo e inmovilizadas en películas de quitosano frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus*.
5. Evaluar el efecto de protección UV después de múltiples ciclos de lavado en un textil de algodón con NPs de  $\text{CeO}_2$  sintetizadas *in situ*, y determinar su interacción con el sustrato.

## Capítulo 2

### Metodología

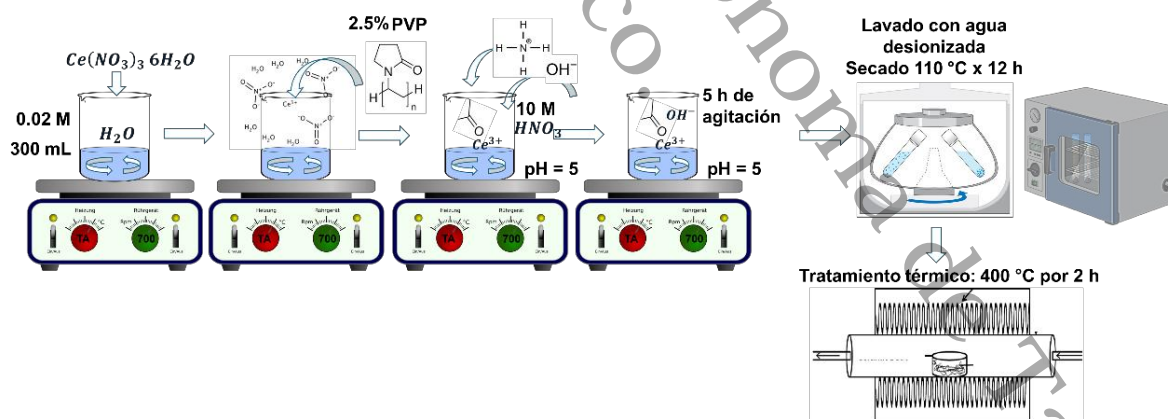
**Síntesis de  $CeO_2$  con pH Ácido y Alcalino por el Método de Precipitación.** Se sintetizaron partículas de  $CeO_2$  por el método de precipitación. El objetivo principal fue analizar la influencia del pH de síntesis (ácido o alcalino) sobre la carga superficial de las partículas. El pH en la síntesis en medio ácido fue 5 y en medio alcalino 9. El procedimiento experimental se describe a continuación.

Se agregaron 2.5 % en peso de PVP a una disolución acuosa 0.02 M de nitrato de cerio hexahidratado ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). Esta se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por 10 min y 700 rpm. Enseguida, se agregaron gota a gota 8 mL de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) para precipitar el  $CeO_2$ . El pH se ajustó a 5 con una disolución 10 M de ácido nítrico ( $HNO_3$ ), y se continuó con agitación constante por 5 h. El producto obtenido se lavó repetidas veces con agua desionizada, se secó a 110 °C por 12 h y se trató térmicamente a 400 °C por 2 h. El esquema de la Figura 4 ilustra el procedimiento de síntesis.

La síntesis en medio alcalino se llevó a cabo con el procedimiento descrito para la síntesis ácida. Para ajustar el pH a 9, solo se agregaron gota a gota 8 mL de  $NH_4OH$  y se omitió el  $HNO_3$ .

**Figura 4**

*Esquema del procedimiento de síntesis de  $CeO_2$  en pH ácido por el método de precipitación*

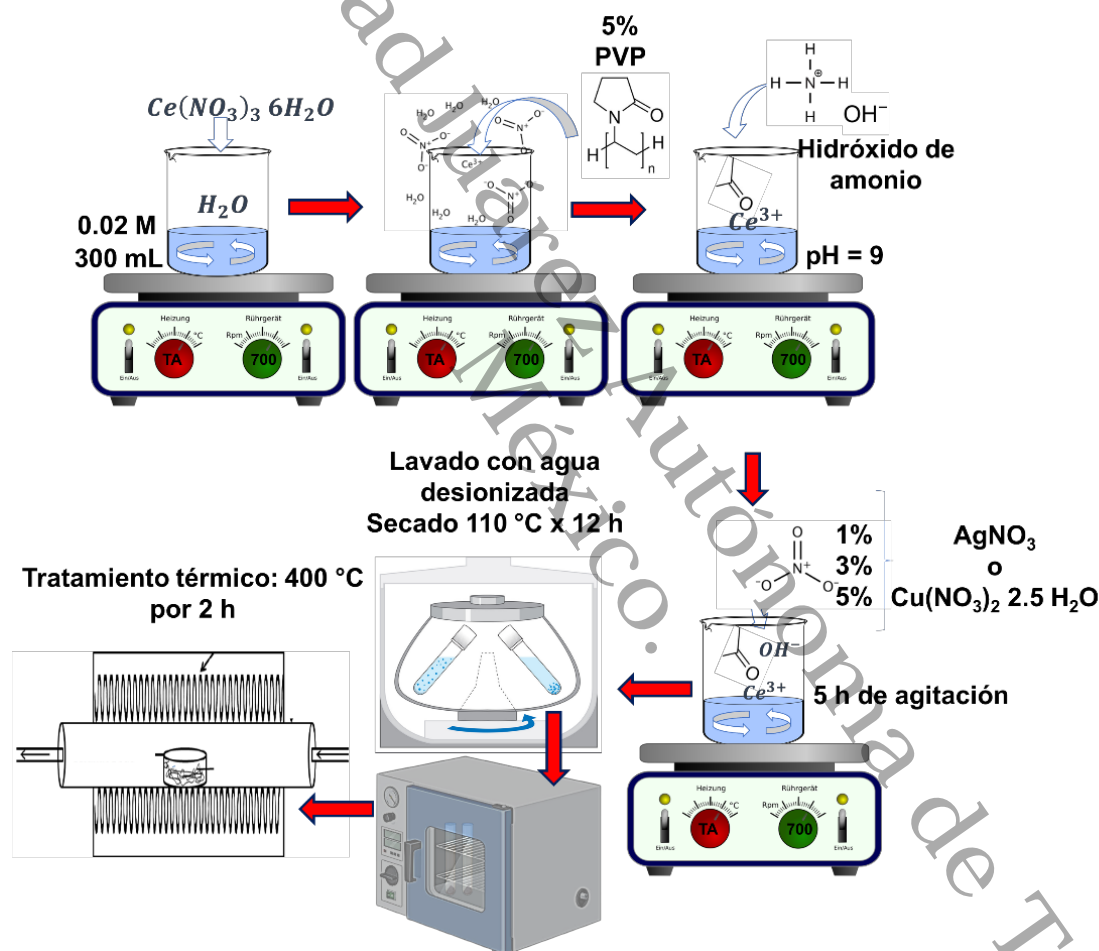


**Síntesis de  $CeO_2$  con Impurezas de Ag y Cu por el Método de Precipitación.** Las sales precursoras de las impurezas agregadas en el  $CeO_2$  fueron nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) y nitrato de cobre hemipentahidratado ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ). Para este procedimiento, se agregaron 5 % en peso de PVP a una disolución acuosa 0.02 M de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . La disolución se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por 10 min y 700 rpm. Enseguida, se agregaron gota a gota 8 mL de  $NH_4OH$  para ajustar el pH a 9 y precipitar el

CeO<sub>2</sub>. Después, se agregaron las impurezas ( $AgNO_3$  o  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ) en diferentes cantidades (1 %, 3 % y 5 % en peso sobre la cantidad de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) y se continuó con agitación constante por 5 h. El producto obtenido se lavó repetidas veces con agua desionizada, se secó a 110 °C por 12 h y se trató térmicamente a 400 °C por 2 h. La Figura 5 ilustra el procedimiento de síntesis de CeO<sub>2</sub> con impurezas.

### Figura 5

Esquema del procedimiento de síntesis de CeO<sub>2</sub> con diferentes cantidades de impurezas de Ag, Cu (1 %, 3 % y 5 %), por el método de precipitación

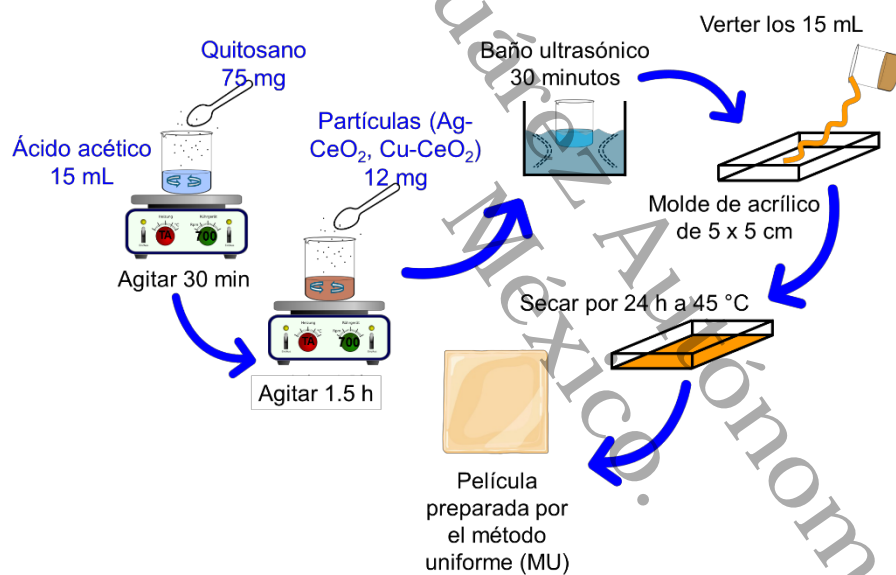


**Inmovilización de Partículas Base CeO<sub>2</sub> en Sustratos de Quitosano.** Para inmovilizar las partículas base CeO<sub>2</sub> en el sustrato de quitosano se utilizó el método de molde. Los productos obtenidos fueron películas con partículas dispersas en la superficie; con el objetivo de identificar la interacción del óxido metálico con el sustrato de quitosano en función de la técnica de inmovilización, se prepararon las películas variando la técnica de dispersión de las partículas.

**Método Uniforme (MU) de Inmovilización de Partículas Base  $\text{CeO}_2$  en Sustratos de Quitosano.** Se disolvieron 0.075 g de quitosano de peso molecular medio en 15 mL de ácido acético (1 % v/v). La disolución se mantuvo en agitación constante por 30 min a 750 rpm; después, se agregaron 12 mg de las partículas con 5 % de impurezas ( $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ ), y se continuó agitando constantemente por 1.5 h. Después de este tiempo se llevó a baño ultrasónico por 30 min para eliminar las burbujas. La dispersión se vertió en un molde de acrílico de 5 cm  $\times$  5 cm y se secó en una estufa a 45 °C por 24 h. La Figura 6 ilustra el proceso para inmovilizar las partículas en el sustrato de quitosano, por el método MU.

### Figura 6

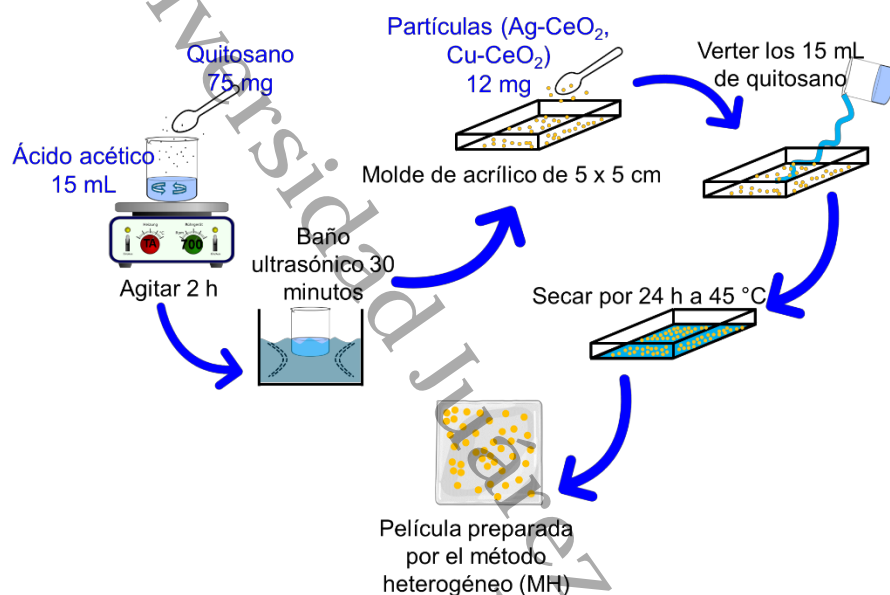
*Esquema del procedimiento experimental para inmovilizar partículas base  $\text{CeO}_2$  en películas de quitosano por el método uniforme (MU)*



**Método Heterogéneo (MH) de Inmovilización de Partículas Base  $\text{CeO}_2$  en Sustratos de Quitosano.** Se disolvieron 0.075 g de quitosano de peso molecular medio en 15 mL de ácido acético (1 % v/v). La disolución se mantuvo en agitación constante por 2 h a 750 rpm; después, se llevó a baño ultrasónico por 30 min para eliminar las burbujas. La dispersión se colocó en un molde de acrílico de 5 cm  $\times$  5 cm, que contenían dispersas en el fondo 12 mg de las partículas con 5 % de impurezas ( $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ ). Los moldes se llevaron a una estufa a 45 °C por 24 h para el secado de las películas. El procedimiento para inmovilizar las partículas en el sustrato de quitosano por el método MH se ilustra en el Figura 7.

**Figura 7**

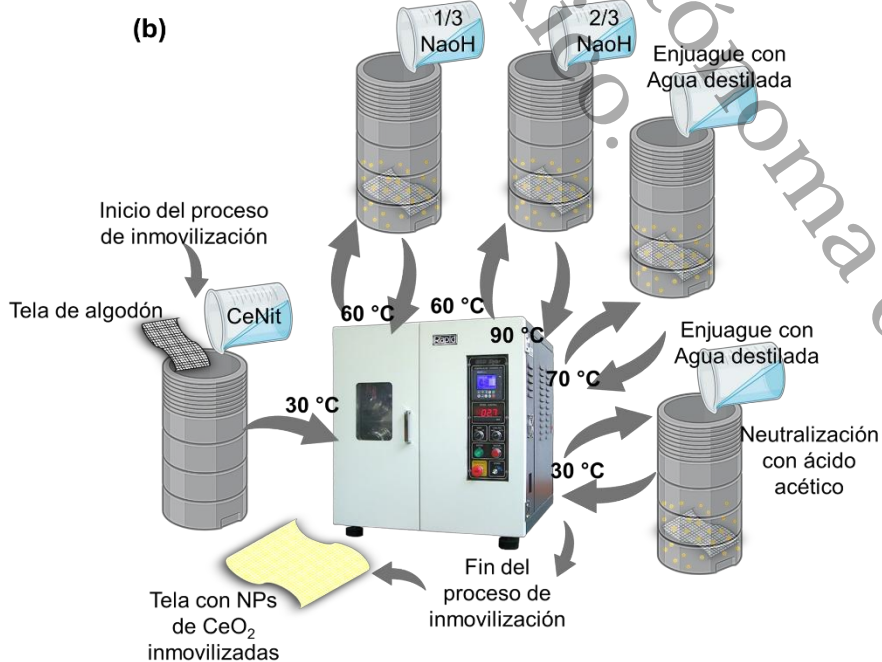
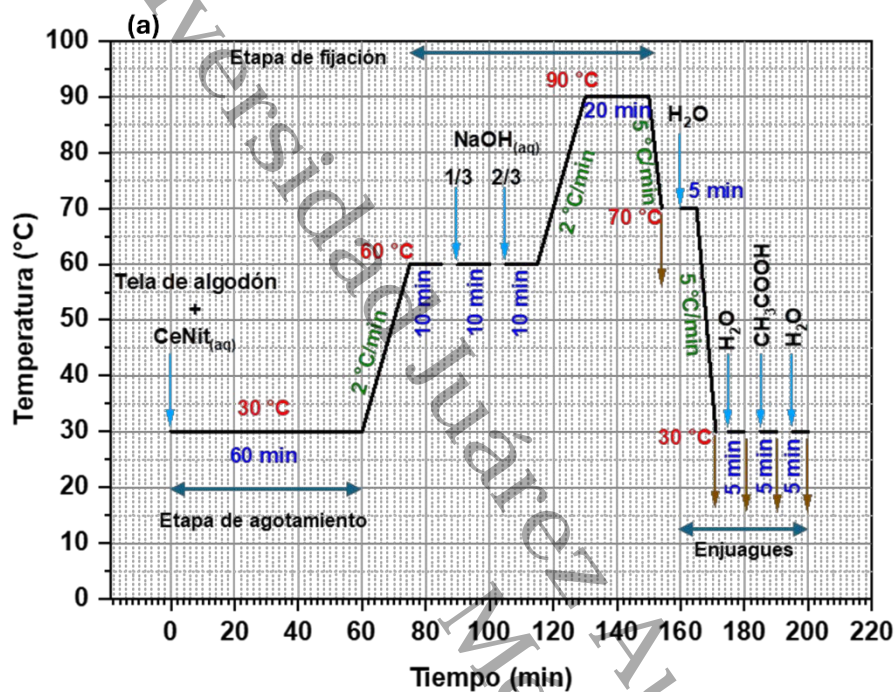
Esquema del procedimiento experimental para inmovilizar partículas base  $\text{CeO}_2$  en películas de quitosano por el método heterogéneo (MH)



**Inmovilización *In Situ* de  $\text{CeO}_2$  en Sustratos de Algodón.** Se inmovilizaron *in situ* NPs de  $\text{CeO}_2$  en telas de algodón por el método de agotamiento. El procedimiento involucró tres etapas principales: la etapa de agotamiento, la etapa de fijación y los enjuagues (Figura 8a). Para ello, una pieza de tela de algodón de ~10 g se introdujo en un recipiente de acero inoxidable del equipo Rapid Eco Dyer-24 HTDE con un baño de agotamiento que contenía  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CeNit). La relación de baño utilizada fue 10:1, 10 mL de baño por gramo de tela. El proceso continuó a partir de la curva de funcionalización mostrada en la Figura 8a. La tela de algodón tuvo 60 min de contacto a temperatura ambiente (30 °C) con el baño de CeNit. Después, se incrementó la temperatura a 60 °C con una gradiente de 2 °C/min. Cuando se alcanzó la temperatura, se agregó un tercio del volumen total de NaOH (0.1 g/mL) y 10 min después el volumen restante. La temperatura se aumentó a 90 °C (2 °C/min) y se mantuvo por 20 min. Después de este tiempo se realizó el proceso de enjuague, el primero a 70 °C con agua destilada por 5 min; el segundo con agua destilada a 30 °C por 5 min; el tercero con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.5 g/L) neutralizó la superficie de la tela; el cuarto con agua destilada finalizó el proceso de inmovilización. La tela se secó en una estufa a 60 °C por 90 min. Se utilizaron diferentes porcentajes de CeNit (1-5 %) respecto a la masa de la tela de algodón, con el objetivo de estudiar los cambios en sus propiedades fisicoquímicas en función del contenido de sal precursora. La Figura 8b ilustra el procedimiento experimental de inmovilización *in situ* de  $\text{CeO}_2$  en sustratos de algodón.

Figura 8

(a) Curva del proceso de inmovilización *in situ* de  $\text{CeO}_2$  en telas de algodón. (b) Esquema del procedimiento experimental



**Técnicas de Caracterización para el Análisis de los Materiales.** Las propiedades fisicoquímicas del CeO<sub>2</sub> con impurezas, así como de las NPs inmovilizadas en películas de quitosano y telas de algodón se estudiaron por diferentes técnicas.

Las propiedades estructurales se estudiaron por difracción de rayos X (DRX). Se utilizó un equipo PANalytical con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) en la configuración Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Los patrones DRX de las NPs se obtuvieron en el intervalo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  con tamaño de paso de  $0.013^\circ$ . Para las NPs inmovilizadas en películas de quitosano el intervalo  $2\theta$  fue de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  con paso de  $0.033^\circ$ . El intervalo  $2\theta$  utilizado para las NPs inmovilizadas en la tela de algodón fue de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  con paso de  $0.01^\circ$ . El estudio de las propiedades estructurales se complementó con difracción de electrones de área selecta (SAED). Los patrones SAED se adquirieron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi modelo 7700 operado a 100 kV.

La morfología del CeO<sub>2</sub> con impurezas se examinó en un microscopio electrónico de barrido (SEM). Se utilizó un microscopio JEOL modelo JSM-7401F de emisión de campo con voltaje de aceleración de 5 kV. La morfología de las partículas inmovilizadas en las películas de quitosano y en la tela de algodón se observó en un SEM Hitachi SU3500 operado a 10 kV y 15 kV, respectivamente.

Las imágenes de TEM y los mapas de elementos de las partículas de CeO<sub>2</sub> con impurezas, se tomaron en un microscopio JEOL modelo JEM 2200FS con corrector de aberración esférica, a 200 kV en modo barrido (STEM). Para analizar las partículas inmovilizadas en la tela de algodón, la tela se deshiló y los hilos separados se dispersaron en alcohol isopropílico. La dispersión se llevó a baño ultrasónico para desprender las partículas; posteriormente, se depositaron tres gotas de la dispersión en una rejilla de cobre con membrana de carbón. La muestra preparada se analizó en un TEM Hitachi modelo 7700 operado a 100 kV.

La medición del potencial zeta se realizó por la técnica de dispersión de luz dinámica. El equipo utilizado fue el Zetasizer Nano-S con una celda desechable DTS1070. Para preparar la muestra, las partículas de CeO<sub>2</sub> en polvo se dispersaron en agua destilada, el valor del pH fue igual a 7.

Los experimentos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizaron para tres tipos de muestras. Las muestras analizadas fueron polvos de CeO<sub>2</sub>, así como los sustratos de quitosano, y los de algodón con partículas inmovilizadas *in situ*. El

equipo utilizado fue un espectrofotómetro IR Affinity 1S Shimadzu. El método de medición fue reflectancia total atenuada (ATR) y los espectros se adquirieron en modo transmitancia.

La topografía de las películas de quitosano se analizó en un microscopio de fuerza atómica (AFM). El equipo utilizado fue un microscopio MFP-3D Infinity, Asylum Research-Oxford Instruments, operado en modo semicontacto. Se analizó un área de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  con velocidad de escaneo de 1 Hz y resolución de 256 puntos por línea. Las imágenes se procesaron en el software libre WSxM (Horcas et al., 2007).

Las propiedades mecánicas de las películas de quitosano se determinaron con un ensayo dinámico mecánico. Para ello, se utilizó un analizador dinámico mecánico RSA III de TA Instruments, las condiciones del barrido de deformación fueron  $25\ ^\circ\text{C}$  y 1 Hz de frecuencia. El tipo de geometría de la probeta utilizada fue de tensión, y la dimensión de  $40\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ . Asimismo, el ensayo para las propiedades mecánicas de las telas se realizó en una Máquina Universal MTS 10 ton con un ensayo de tensión. Las dimensiones de las probetas fueron  $50\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ . Adicionalmente, se realizó el experimento de resistencia al estallido con base en la norma ASTM D3786/D3786M-18 (ASTM, 2023), la probeta analizada fue de  $20\ \text{cm} \times 25\ \text{cm}$ .

La propiedad de mojabilidad de las películas de quitosano se analizó midiendo el ángulo de contacto. El ensayo se realizó con base en la norma ASTM D 5946-17 (ASTM, 2017), en un analizador de ángulo de contacto First Ten Angstroms FTA200.

**Evaluación de la Actividad Antibacteriana de Partículas Base  $\text{CeO}_2$  en Polvo e Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano.** La actividad antibacteriana se evaluó con base en el procedimiento de la norma ASTM E2149-20 (ASTM E2149-2, 2020). El experimento consistió en poner en contacto un cultivo fresco (18 h de incubación) del microorganismo de prueba con el agente antibacteriano. Después del tiempo de contacto (1 h en una incubadora con agitador orbital) se realizaron diluciones seriadas y se inoculó en placas de agar estándar. Las placas se incubaron por 24 h a  $37\ ^\circ\text{C}$ , después de este tiempo se realizó el recuento en placa para determinar las unidades formadoras de colonia por mililitro (UFC/mL). Posteriormente, se calculó el porcentaje de inhibición de acuerdo con las Ecuaciones 1 y 2. Los microorganismos de prueba fueron *P. aeruginos* (ATCC 27853) como modelo gramnegativo y *S. aureus* (ATCC 25923) fue el modelo grampositivo. La Figura 9 ilustra el procedimiento experimental para evaluar la actividad antibacteriana.

$$\% \text{reducción bacteriana} \left( \frac{\text{UFC}}{\text{mL}} \right) = \frac{B - A}{B} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Log}_{10} \text{reducción bacteriana} = \text{Log}_{10}(B) - \text{Log}_{10}(A) \quad (2)$$

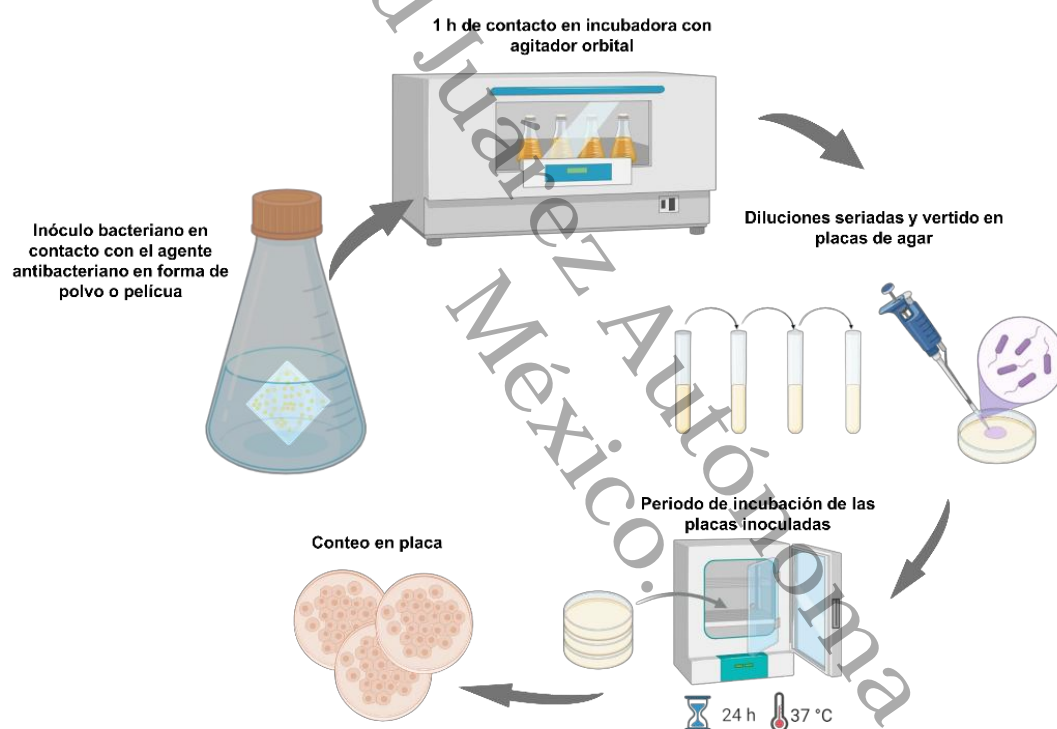
Donde:

$A = UFC/mL$  para el matraz que contiene la muestra de ensayo después del tiempo de contacto especificado.

$B = UFC/mL$  para el matraz de "solo inóculo".

**Figura 9**

*Esquema del procedimiento experimental para evaluar la actividad antibacteriana de muestras en forma de película y polvo con base en la Norma ASTM E2149-20*



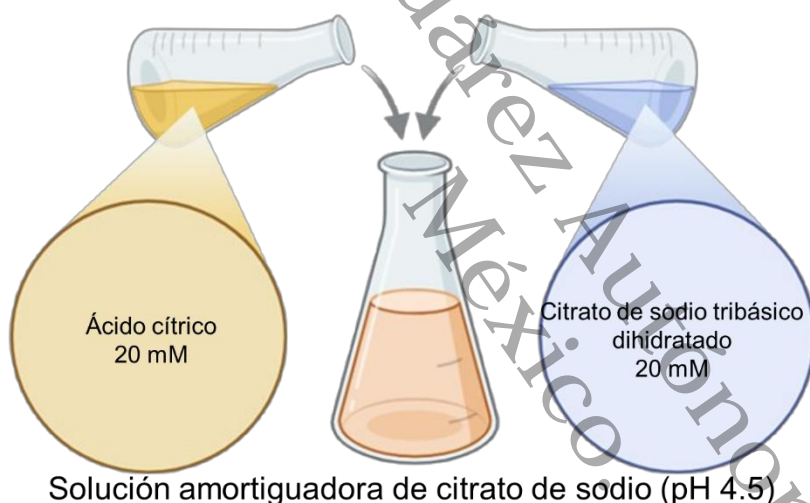
**Liberación de Elementos Metálicos de Películas de Quitosano.** Para determinar la cantidad de elementos de Ce, Ag y Cu liberados de las NPs en polvo y las inmovilizadas en películas de quitosano se realizó el experimento que a continuación se describe. La muestra por estudiar se dispersó en un medio líquido y permaneció en contacto por un periodo de tiempo determinado. Después, el líquido se analizó por ICP-OES para cuantificar la cantidad de elementos presentes.

Las NPs en polvo y las inmovilizadas se dispersaron en dos medios líquidos distintos. El primero fue agua tridestilada y el segundo medio fue una solución amortiguadora preparada como se expone a continuación.

**Preparación de la Solución Amortiguadora de Citrato de Sodio.** Se preparó una solución amortiguadora de citrato de sodio y se utilizó como medio para evaluar la liberación de elementos metálicos. El pH de esta solución fue 4.5 y permitió determinar el comportamiento en un medio ácido que simuló el ambiente de los lisosomas de las células. Para preparar la solución amortiguadora se mezclaron dos cantidades apropiadas de ácido cítrico y citrato de sodio tribásico dihidratado con concentración de 20 mM, hasta alcanzar el pH deseado, tal como se ilustra en la Figura 10.

### Figura 10

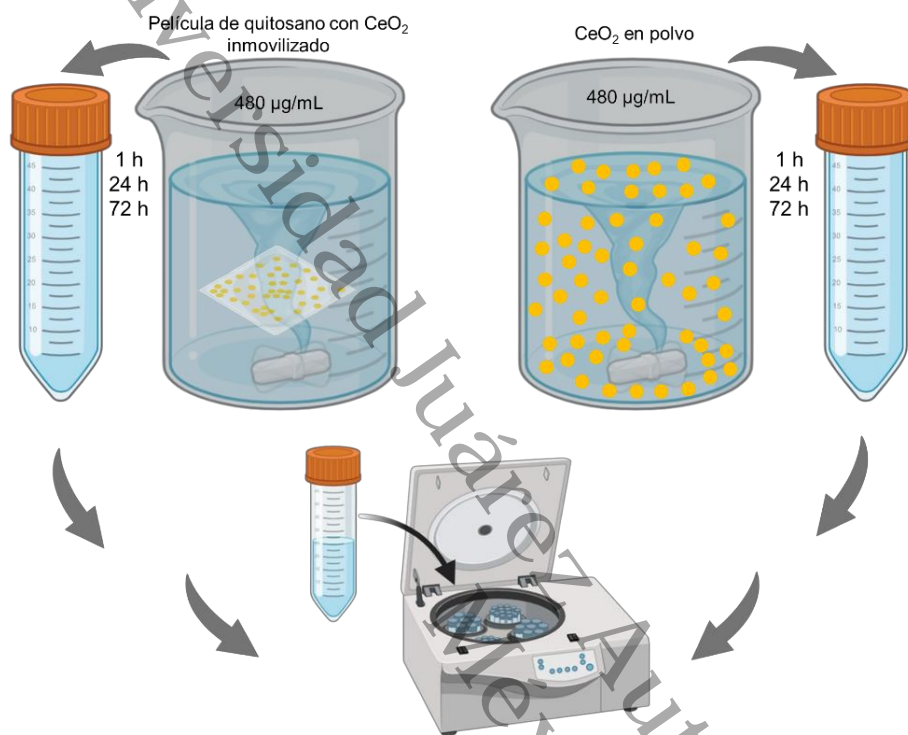
*Esquema del procedimiento experimental para preparar la solución amortiguadora de citrato de sodio*



**Procedimiento Experimental para Evaluar la Liberación de Elementos Metálicos en Medio Líquido.** Se evaluó la liberación de elementos metálicos (Ce, Ag y Cu) en agua tridestilada y solución amortiguadora de citrato de sodio. Para ello, se seleccionaron las partículas de Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub> inmovilizadas en películas de quitosano preparadas por el método MU y MH, respectivamente. Adicionalmente, se evaluó la liberación de elementos metálicos de las NPs en forma de polvo de Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub>. Los materiales en forma de película y polvo se dispersaron en los medios correspondientes con agitación constante de 150 rpm. Se tomaron muestras después de 1 h, 24 h y 48 h; estas se centrifugaron para separar los sólidos presentes y el líquido remanente se analizó por ICP-OES con el equipo Thermo Scientific iCAP 6500. El procedimiento experimental se ilustra en la Figura 11.

Figura 11

Esquema del procedimiento experimental para evaluar la liberación de elementos metálicos de muestras en forma de película y polvo



### Evaluación del Factor de Protección UV de Telas de Algodón con CeO<sub>2</sub>

**Inmovilizado *In Situ*.** El factor de protección UV (UPF) se determinó por el método AATCC 183:2020 (AATCC-183, 2020). La técnica consistió en medir la transmitancia de una pieza de tela de 5 cm × 5 cm en el intervalo de la longitud de onda 180 nm a 400 nm, rotando la muestra 45° en cada medición. El valor del UPF se calculó a partir de la Ecuación 3.

$$UPF = \frac{\sum_{280\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum_{280\text{ nm}}^{400\text{ nm}} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda} \quad (3)$$

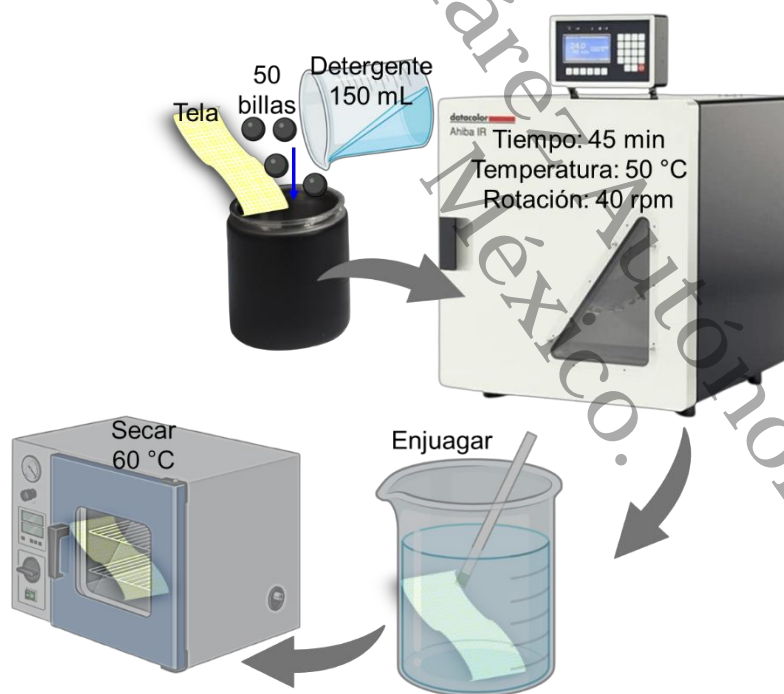
Donde  $E_{\lambda}$  es la eficacia espectral erimática relativa,  $S_{\lambda}$  la irradiancia espectral solar,  $T_{\lambda}$  la transmitancia espectral media de la muestra y  $\Delta\lambda$  es el intervalo de la longitud de onda medido (nm). El UPF se determinó antes y después de 50 ciclos de lavado en un espectrofotómetro UV-Vis Jasco V-750.

**Procedimiento Experimental para Determinar la Resistencia al Lavado de las Partículas Inmovilizadas *in situ* en Telas de Algodón.** La resistencia de las partículas de CeO<sub>2</sub> a desprenderse con los ciclos de lavado se determinó con base en el procedimiento

estándar B1M ISO 105-C06:2010 (ISO 105-C06, 2010). Como se ilustra en la Figura 12, una pieza de tela de 100 mm × 40 mm se introdujo en un recipiente de 500 mL de la maquina Ahiba IR Datacolor. Se agregaron 50 esferas de acero inoxidable y 150 mL de una disolución (4 g/L) de detergente sin abrillantador óptico (WOB). El procedimiento de lavado se programó por 45 min a 50 °C y velocidad de rotación de 45 rpm. Una vez completado el ciclo de lavado, la tela se enjuagó dos veces por 1 min con 100 mL de agua destilada y se secó en estufa a 60 °C por 90 min. El contenido de cerio presente en 1 g de tela después de 50 ciclos de lavado se determinó por ICP-OES.

### Figura 12

*Esquema del procedimiento experimental para evaluar la resistencia al lavado de las partículas de CeO<sub>2</sub> inmovilizadas in situ en telas de algodón*



## Capítulo 3

### Resultados y Discusión

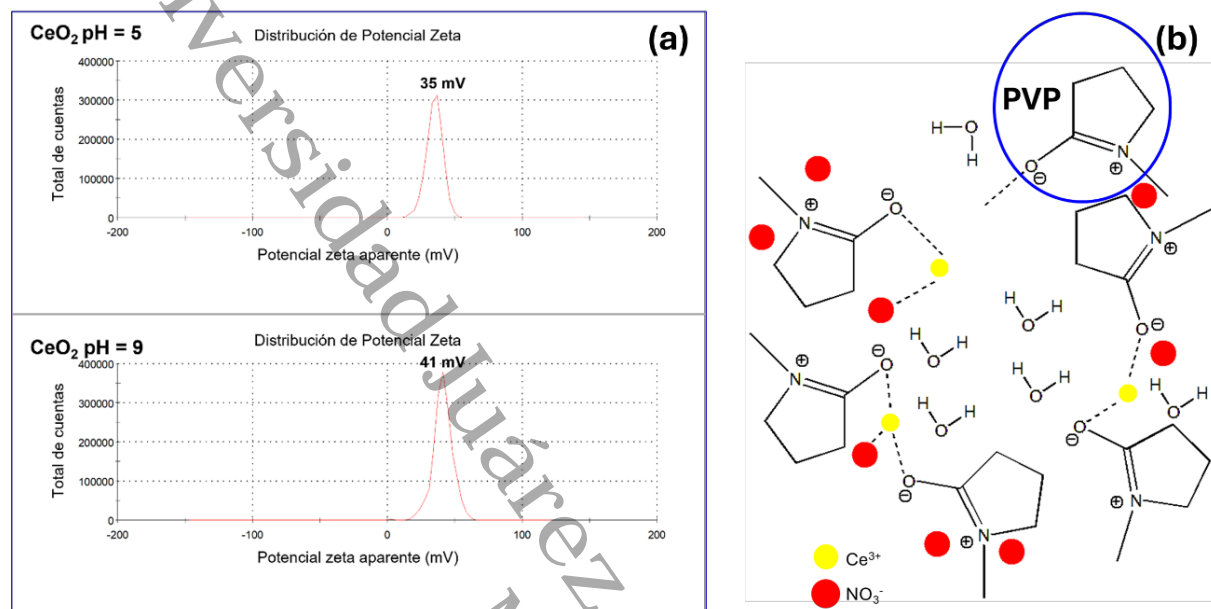
A continuación, se presentan los resultados y la discusión de las diferentes caracterizaciones realizadas a los materiales sintetizados. Estos resultados evidencian las propiedades fisicoquímicas de las partículas base  $\text{CeO}_2$  en polvo, e inmovilizadas en sustratos orgánicos que le confieren la actividad antibacteriana y de protección UV.

**Potencial Zeta de Partículas de  $\text{CeO}_2$ .** Se sintetizaron NPs de  $\text{CeO}_2$  por el método de precipitación en medio ácido ( $\text{pH} = 5$ ) y alcalino ( $\text{pH} = 9$ ). Se midió el potencial zeta para determinar su carga superficial y la estabilidad en suspensión en función del  $\text{pH}$  de síntesis. La Figura 13a presenta la distribución del potencial zeta del  $\text{CeO}_2$  en los valores de  $\text{pH} = 5$  y  $\text{pH} = 9$ . El eje de las abscisas en el intervalo de  $-200$  mV y  $200$  mV representa el potencial zeta aparente de las partículas. El eje de las ordenadas graficado entre  $0$  y  $400,000$  indica el total de cuentas registradas en el equipo. La gráfica superior corresponde al  $\text{CeO}_2$  sintetizado en medio ácido y la inferior al  $\text{CeO}_2$  obtenido por medio alcalino. Para ambos casos se observó una curva de color rojo de intensidad superior a  $300,000$  cuentas, el punto más intenso extrapolado al eje de las abscisas indica el valor del potencial zeta, identificado en  $35$  mV y  $41$  mV para el  $\text{CeO}_2$   $\text{pH} = 5$  y el  $\text{CeO}_2$   $\text{pH} = 9$ , respectivamente.

Con base en estos resultados se determinó que para ambos valores de  $\text{pH}$  la carga superficial fue positiva. Además, se confirmó que existe la suficiente fuerza repulsiva para que haya estabilidad de las NPs en suspensión, ya que los valores del potencial zeta fueron mayores a  $30$  mV (Joseph & Singhvi, 2019). Por otra parte, diversos trabajos en la literatura como los reportados por, Patil et al. (2007), Parimi et al. (2019a) y Aponte et al. (2020) han demostrado que a valores de  $\text{pH}$  ácido la carga es positiva, y en  $\text{pH}$  alcalino es negativa. Sin embargo, las NPs sintetizadas en este trabajo presentaron carga positiva para ambos valores. Esto se debió a la presencia de PVP absorbido en la superficie del  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , en donde ocurrió interacción, principalmente, entre los grupos carbonilo de PVP y los cationes cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ), como se observa en la Figura 13b.

**Figura 13**

(a) Gráficos de distribución del potencial zeta del  $\text{CeO}_2$  sintetizado en medio ácido y alcalino.  
 (b) Interacción de PVP con los cationes de la sal precursora de cerio



El PVP quedó adherido a las NPs porque la temperatura de tratamiento térmico no fue suficiente para degradar el polímero. Kumar et al. (2017) reportaron que su degradación térmica comienza en el intervalo de 200 °C a 250 °C y se descompone por completo a temperaturas superiores a 600 °C. Sin embargo, su interacción con los grupos metálicos en la superficie de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  dificultó su degradación y despolimerización incluso a altas temperaturas (Bogatyrev et al., 2001; Jalil et al., 2024), siendo uno de los principales productos la pirrolidona (Amiri et al., 2023; Loría-Bastarrachea et al., 2011), la cual permaneció en las partículas.

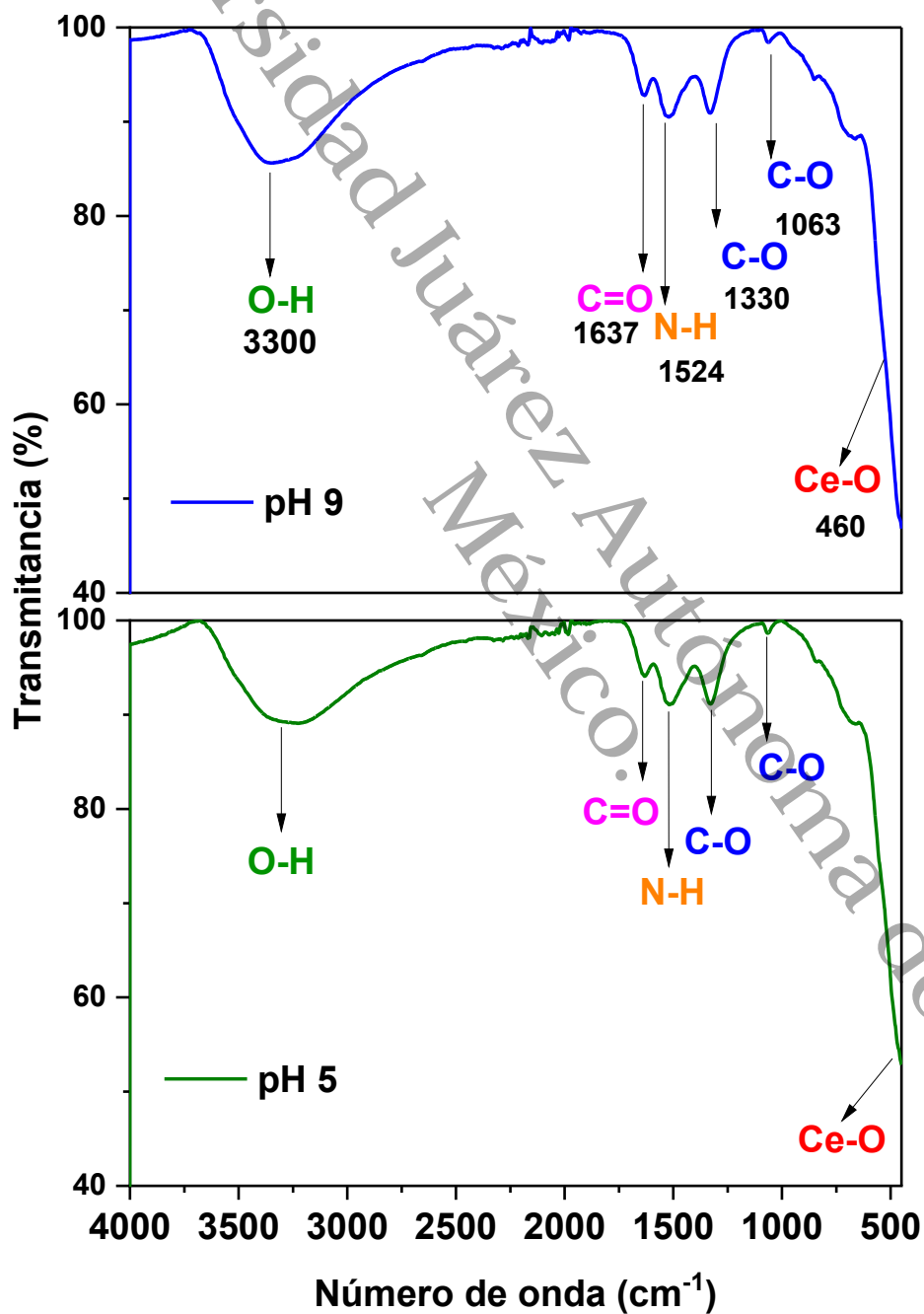
Para confirmar la presencia de residuos de PVP, se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En la Figura 14 se presentan los datos de FTIR para ambos valores de pH, el espectro color azul representa el pH = 9 y el verde corresponde al pH = 5. El eje de las abscisas en el intervalo de 450 a 4000 representa el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ , el eje de las ordenadas es el porcentaje de transmitancia, graficado entre 40 % y 100 %.

Ambos espectros presentaron una banda amplia alrededor de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración de estiramiento de grupos  $-\text{OH}$  de agua fisisorbida en la superficie de las partículas (Güngör & Bakan, 2025). La banda ubicada en  $460 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde al estiramiento del enlace metal-oxígeno (Mutashar et al., 2025). Las bandas en  $1063 \text{ cm}^{-1}$  y  $1330 \text{ cm}^{-1}$  se asociaron al estiramiento y flexión de enlaces C-O (Abd El-Kader et al., 2021); es decir, la interacción del óxido metálico con el carbono de la amida cíclica de PVP, como se ilustró en la Figura 13b. Por otra parte, la banda ubicada en  $1524 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la flexión de enlaces

N-H (Diana Sangeetha et al., 2021); mientras que la banda en  $1637\text{ cm}^{-1}$  representa la interacción del nitrógeno con el grupo C=O (Mireles et al., 2020; Safo et al., 2018). Las bandas atribuidas a los grupos C-O, N-H y C=O confirmaron la presencia del anillo pirrolidona.

**Figura 14**

*Espectros FTIR de  $\text{CeO}_2$  sintetizado en medio ácido y alcalino*



Un efecto similar fue expuesto por Du *et al.* (2006) y Safo *et al.* (2018) para partículas de platino. Los autores reportaron que las partículas metálicas actuaron como catalizador, modificando el comportamiento de descomposición de PVP. A medida que aumentó la temperatura del tratamiento térmico el polímero se fundió gradualmente. Sin embargo, en lugar de descomponerse en compuestos simples como  $\text{CO}_2$ , lo hizo en moléculas orgánicas, que se adhirieron a la superficie. Por lo tanto, las NPs de platino quedaron recubiertas de moléculas orgánicas de PVP con tratamientos térmicos inferiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

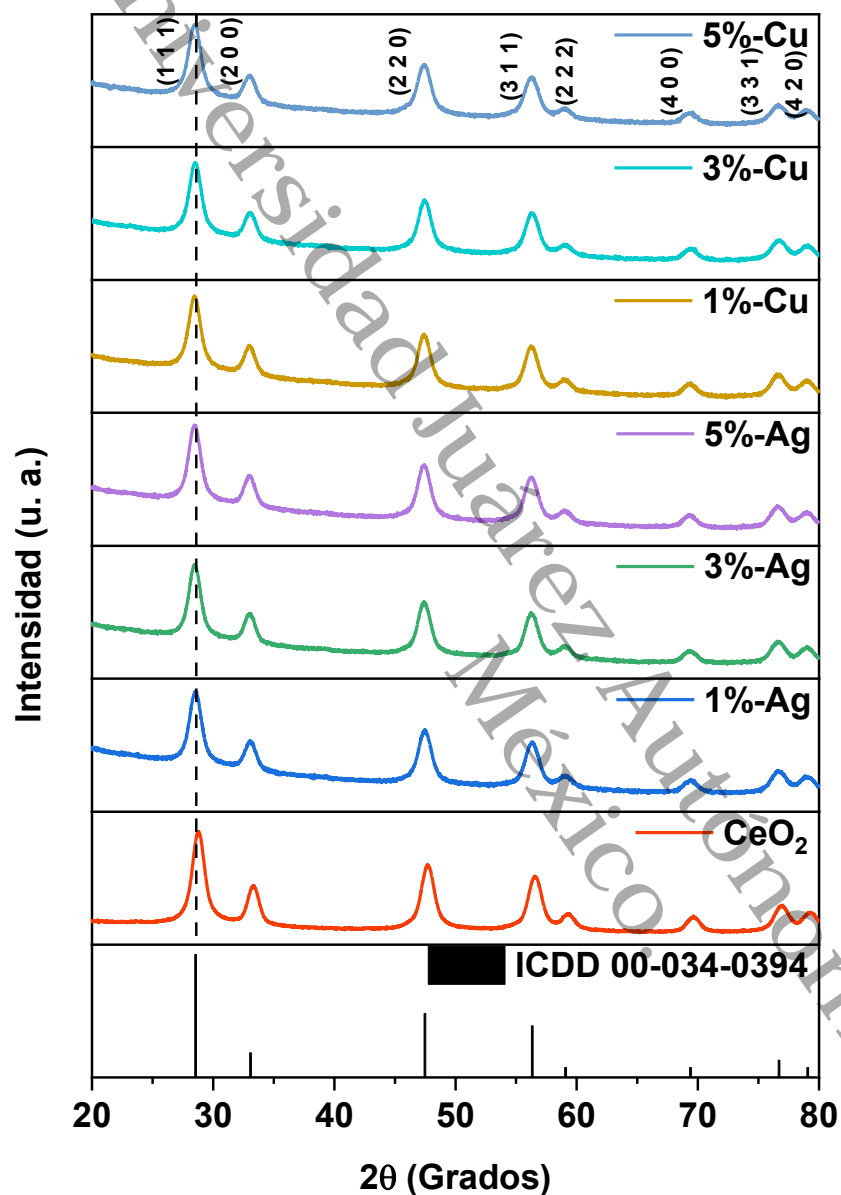
Mediante el análisis del espectro FTIR, se determinó que las NPs conservaron residuos de PVP (el anillo de pirrolidona). De este anillo se protonó el grupo amida (Safo *et al.*, 2019) que le confirió carga positiva al  $\text{CeO}_2$ . Por lo tanto, debido a que la temperatura de tratamiento térmico en este proyecto fue de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se infirió que los grupos amida del producto de despolimerización de PVP absorbidos en la superficie de las partículas fueron los responsables de la carga positiva de éstas. Independientemente del medio ácido o básico de la reacción, y a temperaturas menores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Parimi *et al.*, 2019b), en tanto que no haya un cambio en el pH del medio en el que las partículas se dispersen para medir el potencial zeta.

**Propiedades fisicoquímicas de  $\text{CeO}_2$  con Impurezas de Ag y Cu.** A continuación, se presentan los resultados y el análisis de las propiedades fisicoquímicas del  $\text{CeO}_2$  con impurezas de Ag y Cu. Para ello, las NPs de Ag- $\text{CeO}_2$  y Cu- $\text{CeO}_2$  se caracterizaron por diferentes técnicas para determinar su estructura, morfología y composición química, en función de las cantidades de impurezas agregadas.

**Caracterización Estructural de  $\text{CeO}_2$  con Impurezas de Ag y Cu.** Los patrones DRX de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  con diferentes cantidades de impurezas (1 %, 3 % y 5 %) se muestran en la Figura 15. Los datos adquiridos se graficaron de  $20^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$  en el eje de las abscisas, el eje de las ordenadas representa la intensidad de la señal. La gráfica muestra siete patrones de difracción, además de las posiciones de los planos cristalinos de la carta cristalográfica ICDD 00-034-0394. El difractograma del  $\text{CeO}_2$  se indexó con los ocho planos de la carta cristalográfica señalados en la Figura 15, donde el (1 1 1) fue el más intenso. Además, se observó un ligero corrimiento en el  $\text{CeO}_2$  con impurezas. No se identificaron fases cristalinas de naturaleza distinta como plata y cobre en estado metálico u oxidado.

Figura 15

Patrones de difracción de rayos X de  $\text{CeO}_2$  con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu)



La Tabla 1 enlista los principales parámetros obtenidos de los patrones de difracción. Se presentan la posición del plano (1 1 1), el ancho a media altura ( $FWHM$ ), el tamaño del cristal ( $D$ ) y los valores de los parámetros de red calculados por refinamiento Rietveld. Los datos demostraron que el plano (1 1 1) del  $\text{CeO}_2$  con impurezas se desplazó hacia ángulos menores. Además, el ancho a media altura sufrió ligeros cambios. En consecuencia, el tamaño del cristal fue variable, pero con tendencia a disminuir para el mayor porcentaje de impurezas. Por su parte, los parámetros de red permanecieron cercanos a 5.4 Å. Por otra parte, se

presenta el ajuste del refinamiento ( $\chi^2$ ) que se mantuvo en valores aceptables, el cual indica la calidad del ajuste entre los datos experimentales y el modelo teórico refinado.

**Tabla 1**

*Posición  $2\theta$  del plano (1 1 1) y ancho a media altura (FWHM). El tamaño del cristal (D) y los parámetros de red se calcularon por refinamiento Rietveld*

Muestra	Refinamiento Rietveld				
	$2\theta$ (1 1 1)	FWHM (1 1 1)	D (nm)	Parámetros de red a=b=c (Å)	$\chi^2$
CeO <sub>2</sub>	28.7	0.96	7.3	5.418	1.90
1%-Ag	28.4	1.03	8.6	5.415	1.23
3%-Ag	28.4	1.13	10.4	5.416	1.56
5%-Ag	28.4	1.17	6.7	5.415	1.19
1%-Cu	28.4	1.01	6.8	5.412	1.3
3%-Cu	28.4	0.98	8.3	5.413	1.3
5%-Cu	28.4	0.99	6.5	5.399	3.6

Tanto el corrimiento de los planos cristalinos en el ángulo  $2\theta$ , como el cambio del tamaño del cristal, fueron producto de los defectos promovidos por la presencia de las impurezas. Se ha reportado que estas afectan las etapas del proceso de cristalización, decreciendo la tasa de nucleación, principalmente. Esto promueve cambios en la energía de superficie de los cristales; por lo tanto, el tamaño del radio crítico de los núcleos en una solución impura es menor que en una solución pura, y se refleja en su tendencia a disminuir su tamaño (Abbona & Aquilano, 2010; Boistelle, 1982; Mahadevan, 2019).

Respecto a los parámetros de red, no se observaron cambios significativos en los valores calculados. Por lo tanto, se descartó la posibilidad de la sustitución de cationes de cerio por cationes de plata, ya que el radio iónico de la plata (1.15 Å) es mayor que el del cerio ( $\text{Ce}^{3+} = 1 \text{ \AA}$  y  $\text{Ce}^{4+} = 0.97 \text{ \AA}$ ). En este caso una posible sustitución vendría acompañada de un incremento sustancial en los parámetros de red y el volumen de la celda (Hernández et al., 2009; Min et al., 2018).

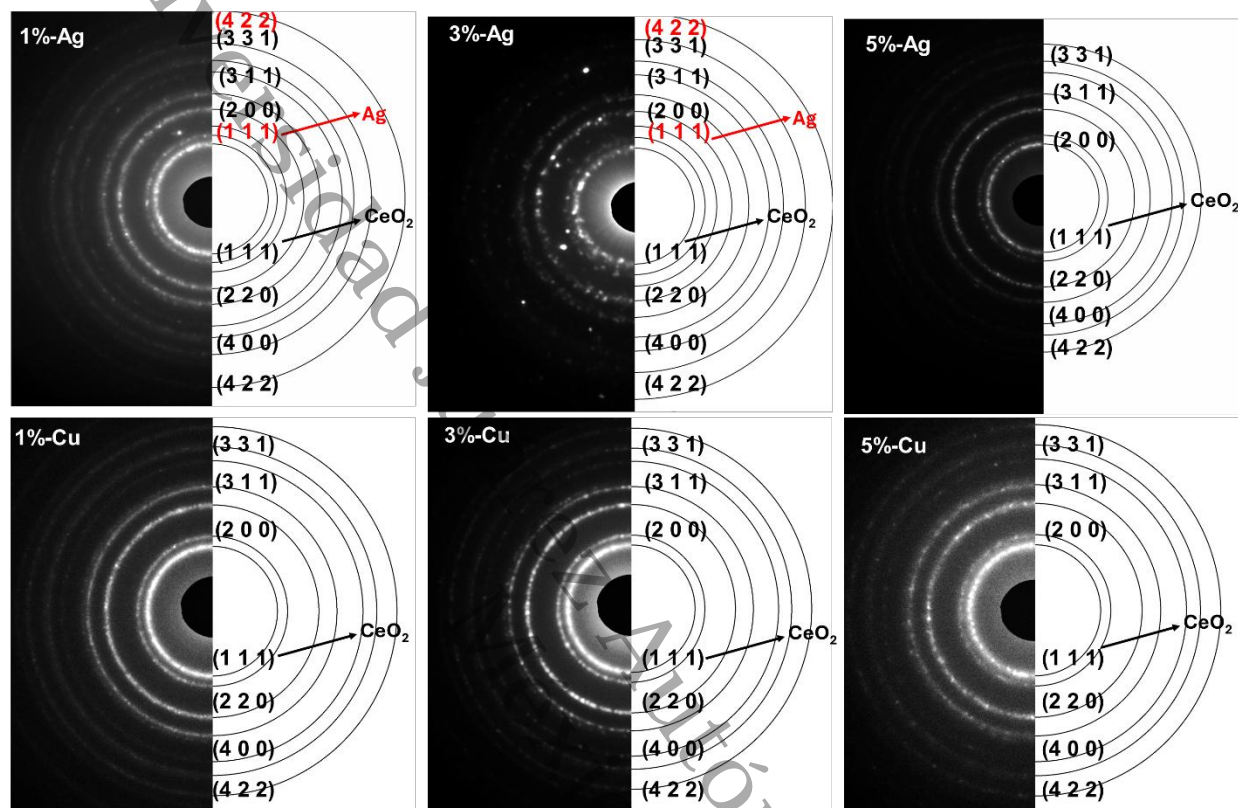
Por su parte, el radio iónico del  $\text{Cu}^{2+}$  (0.73 Å) es menor que el del Ce. Por lo tanto, la sustitución de Ce por Cu en la red cristalina del  $\text{CeO}_2$  era probable. Este fenómeno se ha simulado de manera teórica en el plano (1 1 1) del  $\text{CeO}_2$ , donde el cobre se coordina con el oxígeno y se acompaña de la formación espontánea de vacancias de oxígeno (Vo) así como de cambios en la longitud de los enlaces (Z. Q. Wang et al., 2022). Tal como se describe en la Tabla 1, con el aumento del porcentaje de cobre, los parámetros de red disminuyeron, esto indicó la posibilidad de que ocurriera sustitución en la red cristalina. Ya que se ha reportado que los dopantes con radios iónicos más pequeños en cristales huéspedes con radios más altos, conducen a la contracción de la longitud de los enlaces, y se refleja en parámetros de red más pequeños, debido a la solubilidad de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la red del  $\text{CeO}_2$  (Kumari et al., 2020; Z. Q. Wang et al., 2022).

Con el objetivo de identificar alguna fase cristalina de las impurezas presentes en el  $\text{CeO}_2$  se realizó difracción de electrones de área selecta. La Figura 16 muestra los patrones de difracción del  $\text{CeO}_2$  con impurezas de Ag y Cu. Los anillos continuos indicaron que las partículas de  $\text{CeO}_2$  eran de naturaleza policristalina de arreglo cúbico (índices de Miller señalados en color negro), tal como se identificó en los patrones DRX. Los patrones SAED de  $\text{CeO}_2$  con 1 % y 3 % de Ag presentaron dos planos cristalinos de la estructura cúbica de la plata (ICDD 00-004-0783) señalados en color rojo. Esto evidenció la formación de una segunda fase en la matriz de  $\text{CeO}_2$ . En la muestra de 5 % no se identificó la presencia de Ag, porque en la zona analizada donde se adquirió el patrón SAED solo había partículas de  $\text{CeO}_2$ .

El  $\text{CeO}_2$  con impureza de Cu solo se indexó con la estructura cúbica del  $\text{CeO}_2$ . Esto indicó que no se formó una segunda fase como óxido de cobre o cobre metálico, y se confirmó que la impureza se disolvió en la red cristalina del  $\text{CeO}_2$ .

**Figura 16**

Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de  $\text{CeO}_2$  con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu)



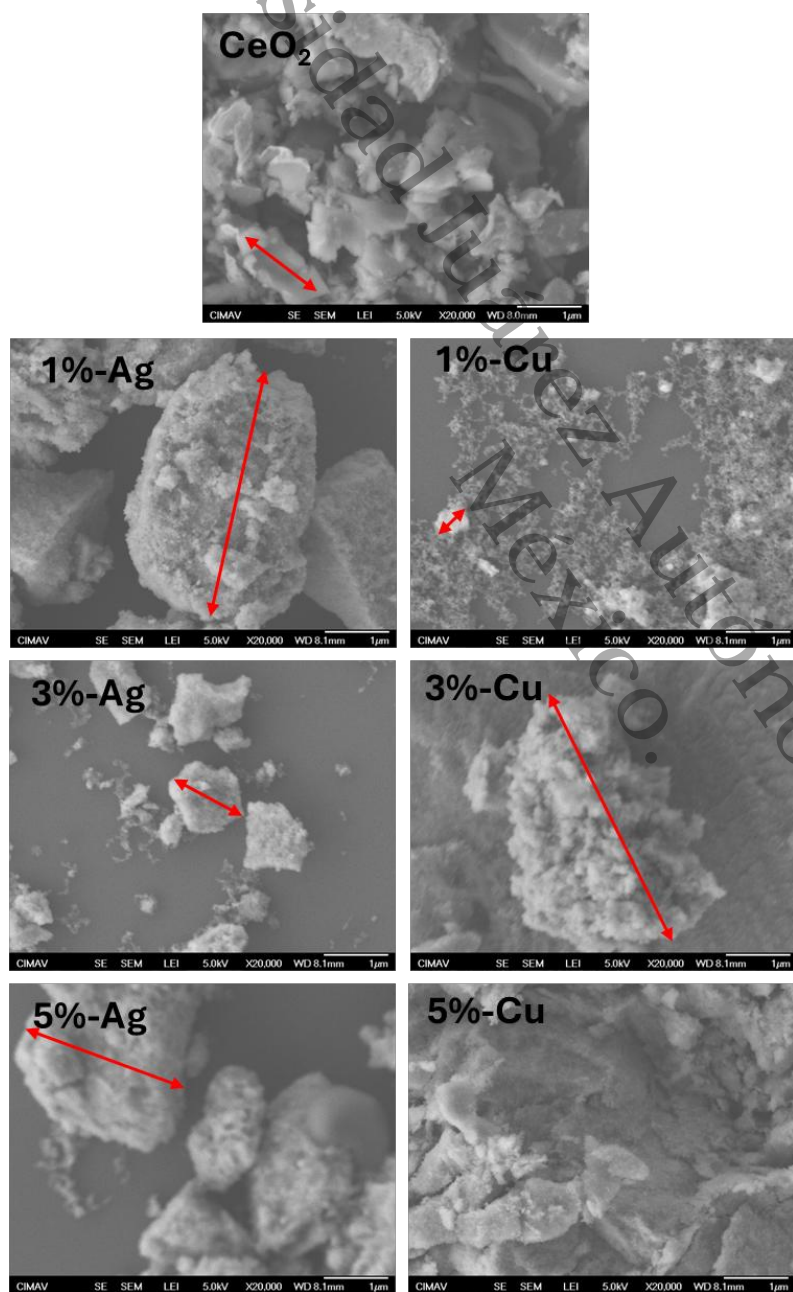
**Caracterización Morfológica de  $\text{CeO}_2$  con Impurezas de Ag y Cu.** El efecto de las impurezas sobre la morfología de las partículas de  $\text{CeO}_2$  se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 17 presenta las imágenes SEM del  $\text{CeO}_2$  con diferentes cantidades de impurezas. La magnitud de la escala corresponde a  $1 \mu\text{m}$ , y la magnificación de las imágenes es de 20 000 aumentos (20 kx). Se observó que las partículas no tienen morfología definida, sino que se agruparon en cúmulos (señalados con flechas de color rojo) de tamaños entre  $0.7 \mu\text{m}$  y  $5 \mu\text{m}$ . Además, fue evidente la tendencia de los cúmulos a aumentar de tamaño por efecto de las impurezas. Este comportamiento ha sido reportado por Zeng *et al.* (2019) quienes señalaron que la presencia de impurezas como la Ag provocaron la aglomeración de las partículas de  $\text{CeO}_2$  (Zeng *et al.*, 2019). Este fenómeno se asoció al cambio del pH en el medio de reacción cuando se agregó el precursor de Ag, debido a este cambio la fuerza iónica y la barrera de energía electrostática se modificó, lo que provocó mayor aglomeración (Suttiponparnit *et al.*, 2011).

Por otra parte, se conoce que la aglomeración se puede controlar con agentes tensioactivos. En este trabajo se utilizó PVP para disminuir este efecto intrínseco del  $\text{CeO}_2$ . Sin

embargó, la concentración utilizada fue muy baja ( $4.3 \times 10^{-4}$  g/mL), con respecto a lo reportado en la literatura como la concentración necesaria (0.06 g/mL) para disminuir la aglomeración de partículas de óxidos metálicos (Goodarz Naseri et al., 2013; H. A. Ahmad et al., 2017).

### Figura 17

Imágenes SEM de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu). Las flechas señalan los cúmulos de partículas

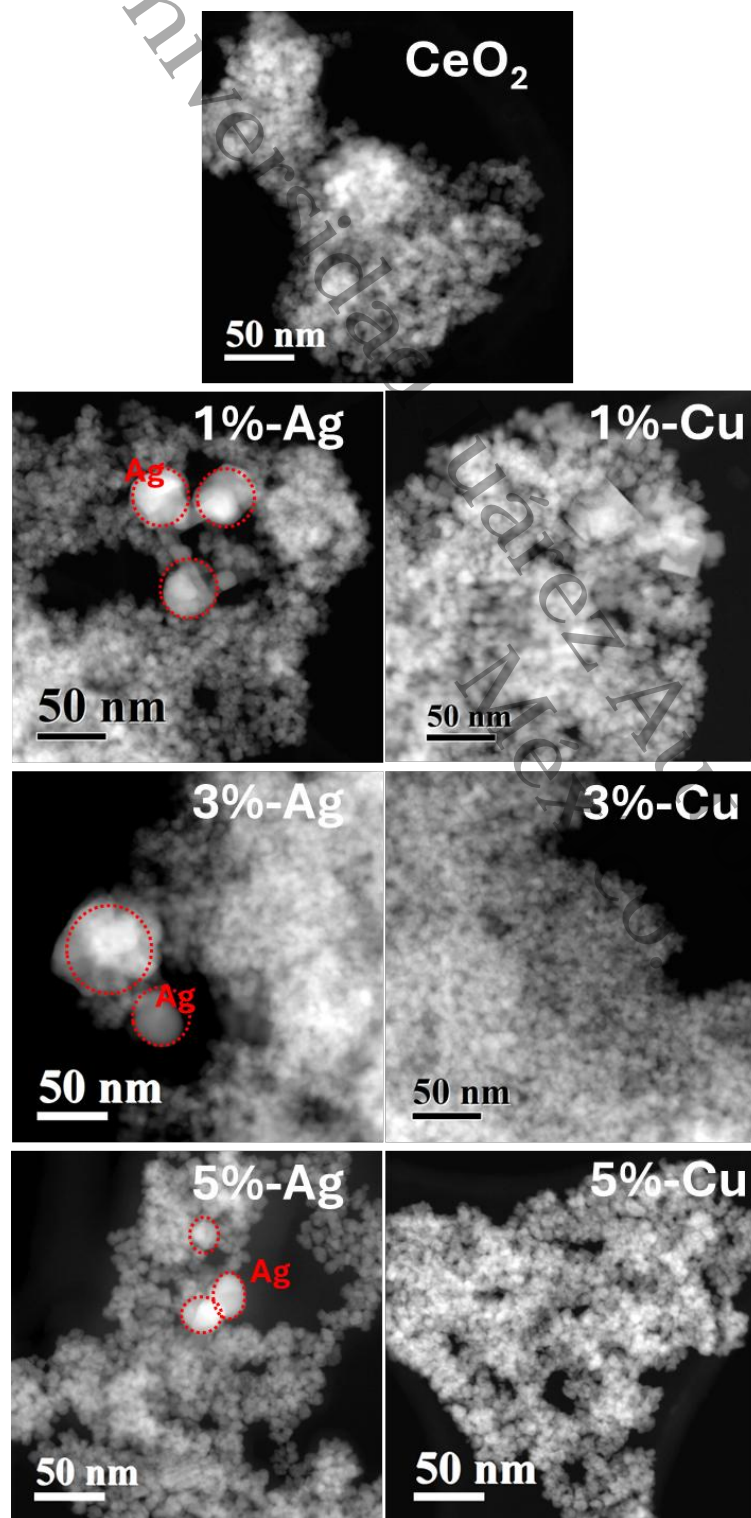


La Figura 18 presenta imágenes TEM del  $\text{CeO}_2$  con diferentes cantidades de impurezas. Las micrografías se adquirieron en modo barrido con la señal de contraste Z, la cual es sensible al número atómico. Por lo tanto, las partículas con elementos más pesados o aglomeradas se observaron más brillantes. La magnificación de las imágenes corresponde a 500 000 aumentos (500 kx) y la magnitud de la barra de escala representa 50 nm. Se determinó que la morfología de las partículas de  $\text{CeO}_2$  fue semi esférica, y las impurezas no modificaron la forma. En las micrografías de las partículas con impureza de plata se observaron esferas de alrededor de 30 nm (señaladas con círculos de color rojo). Como son diferentes al resto de la matriz de partículas se infirió que correspondían a partículas de plata. Además, los granos de  $\text{CeO}_2$  fueron ligeramente más pequeños cuando se incrementó el precursor de Ag, de manera similar a lo observado con el comportamiento del tamaño del cristal calculado por DRX. Así como el tamaño de los cristales no incrementó, no ocurrió nucleación de cristales entre sí para formar granos de mayor tamaño.

Las imágenes de  $\text{CeO}_2$  con impureza de Cu solo presentaron partículas de  $\text{CeO}_2$ . Esto confirmó que las condiciones de síntesis no favorecieron la formación de NPs de fases de naturaleza diferente. Además, no se identificó algún cambio en la forma o en el tamaño de los granos de óxido de cerio, lo que significó que la impureza de Cu no afectó significativamente la etapa de nucleación.

Figura 18

Imágenes TEM de contraste Z de  $\text{CeO}_2$  con 1 %, 3 % y 5 % de impurezas (Ag, Cu)

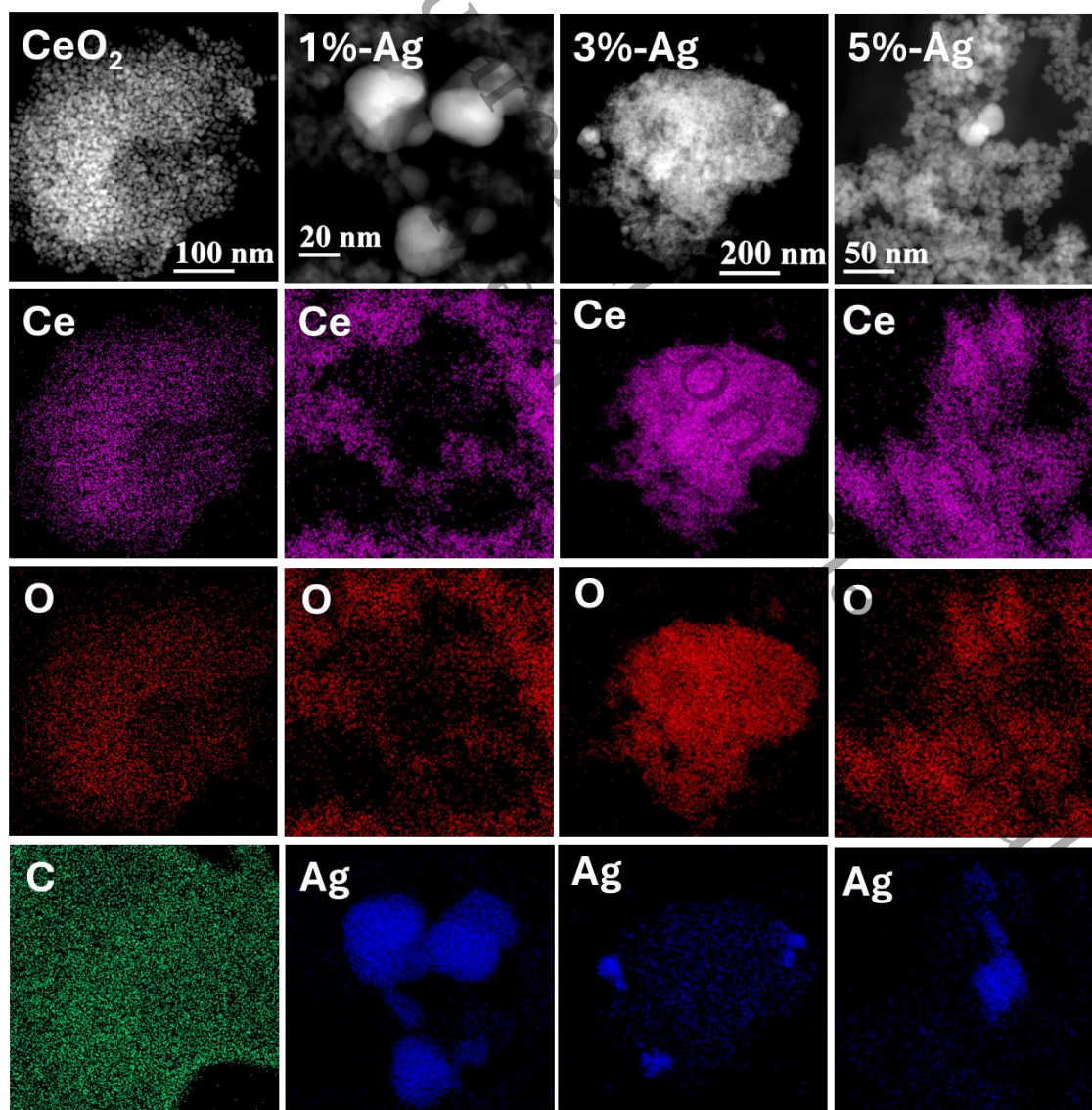


**Composición Química de  $\text{CeO}_2$  con Impurezas de Ag y Cu.** La composición química de las partículas con impurezas se determinó a partir de mapas de elementos de

espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). El objetivo principal fue confirmar la presencia del Cu que no se identificó por DRX y SAED. La Figura 19 presenta los mapeos elementales del CeO<sub>2</sub> con Ag. La primera fila de la figura corresponde a la imagen de electrones, las siguientes filas son los mapas de elementos, en color magenta el cerio; rojo el oxígeno; y azul la plata; además, en color verde se presenta el carbón del porta muestras. Las esferas de tamaño diferente al resto de las partículas de CeO<sub>2</sub> están compuestas de plata. Las zonas donde están las partículas de Ag están libres del elemento cerio. Este hallazgo confirmó que en el proceso de síntesis se formaron partículas con una segunda fase, tal como se identificó en los patrones SAED.

**Figura 19**

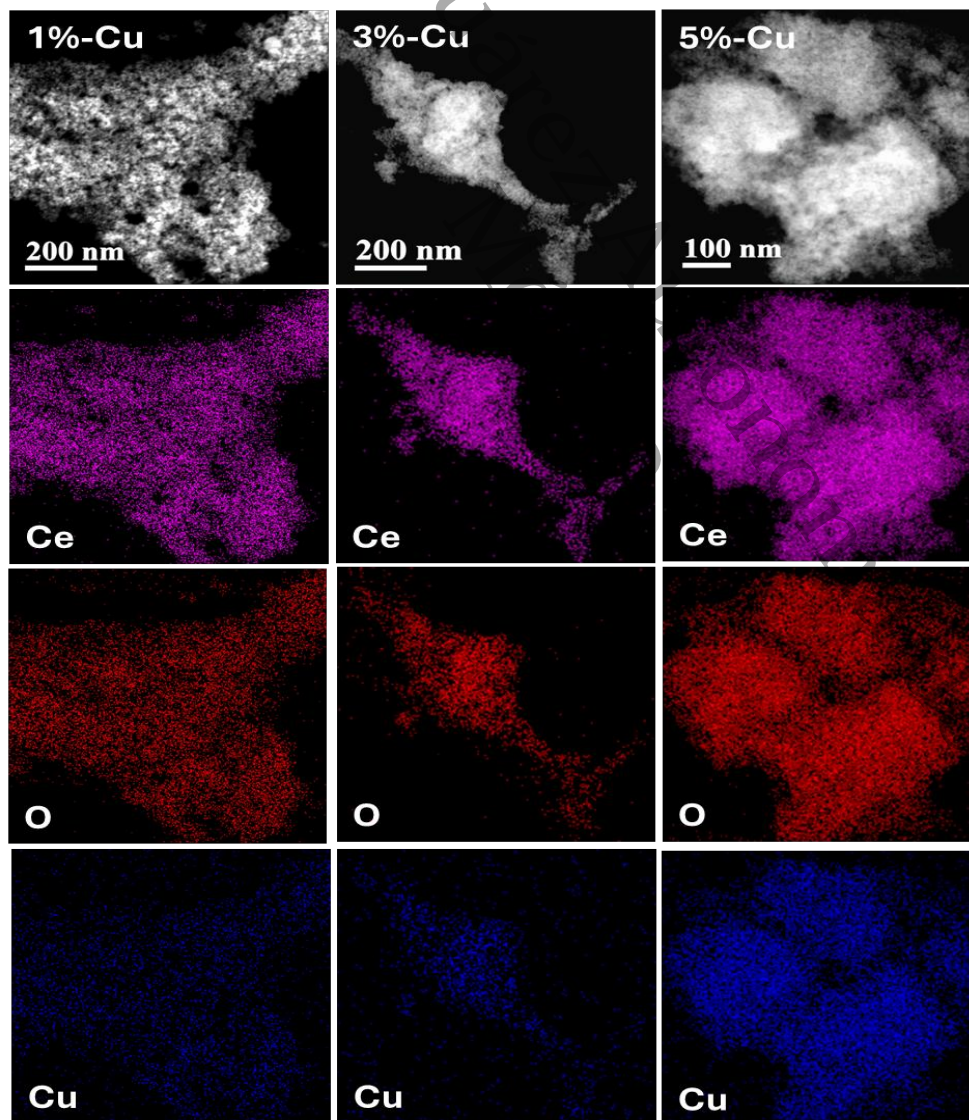
*Mapas de elementos EDS de CeO<sub>2</sub> con diferentes cantidades de impureza (Ag)*



De manera similar, la Figura 20 presenta los mapas de elementos del  $\text{CeO}_2$  con Cu. La primera fila de la figura corresponde a la imagen de electrones; a su vez, los mapas color magenta indicaron la presencia del cerio y los rojos corresponden al oxígeno. Los mapas en color azul representan al Cu, que se encontró distribuido de manera homogénea sobre toda la zona de la muestra analizada, y no en secciones aisladas como el caso del Ag- $\text{CeO}_2$ . Esto indicó que las especies de Cu estaban altamente dispersas en la estructura del  $\text{CeO}_2$ . La señal detectada para el Cu fue más intensa en la muestra con 5 % de impureza, lo que indicó de manera cualitativa que hubo mayor contenido de Cu en comparación con las muestras con menor porcentaje de impureza.

### Figura 20

Mapas de elementos EDS de  $\text{CeO}_2$  con diferentes cantidades de impureza (Cu)

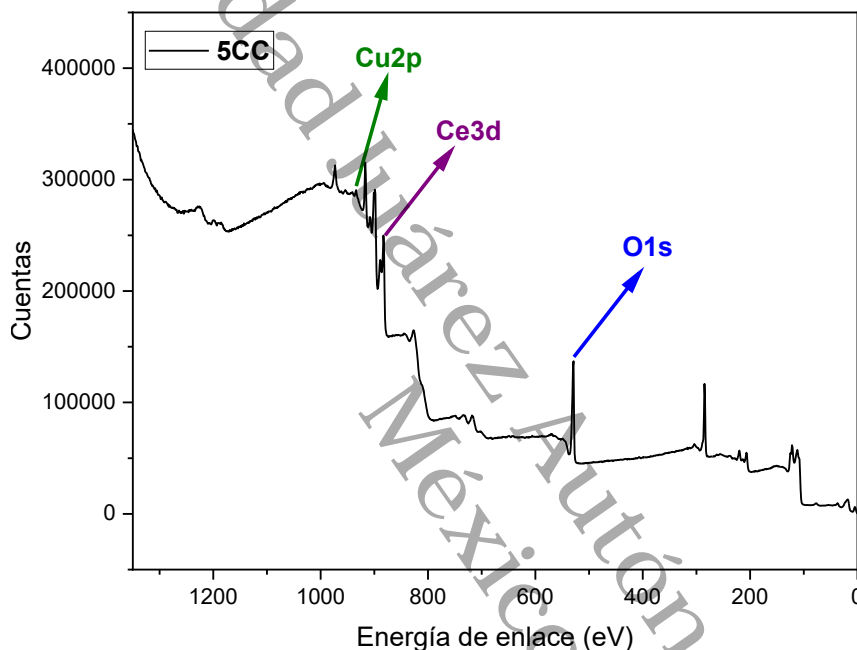


Tabasco.

Para confirmar la presencia del Cu en el  $\text{CeO}_2$ , la muestra con 5 % de impureza se analizó por espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS). La Figura 21 presenta el espectro general, el eje de las abscisas indica la energía de enlace entre 0 eV y 1300 eV, el eje de las ordenadas indica la intensidad de la señal colectada. El espectro presenta la señal del O 1s, el Ce 3d y el Cu 2p, que confirmó la presencia de la impureza en la superficie de la muestra.

**Figura 21**

*Espectro general XPS de  $\text{CeO}_2$  con 5 % de impureza de Cu*



**Actividad Antibacteriana de  $\text{CeO}_2$  con impureza de Ag y Cu.** Las propiedades fisicoquímicas de las partículas sintetizadas determinaron la actividad antibacteriana del  $\text{CeO}_2$ . Por lo tanto, se probó su comportamiento frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus*, los resultados se presentan en la Figura 22. En el eje de las abscisas se indica el tipo de muestra. Por su parte, en el eje de las ordenadas se señala la reducción bacteriana  $\text{Log}_{10}$  graficada entre 0 y 8 órdenes de reducción.

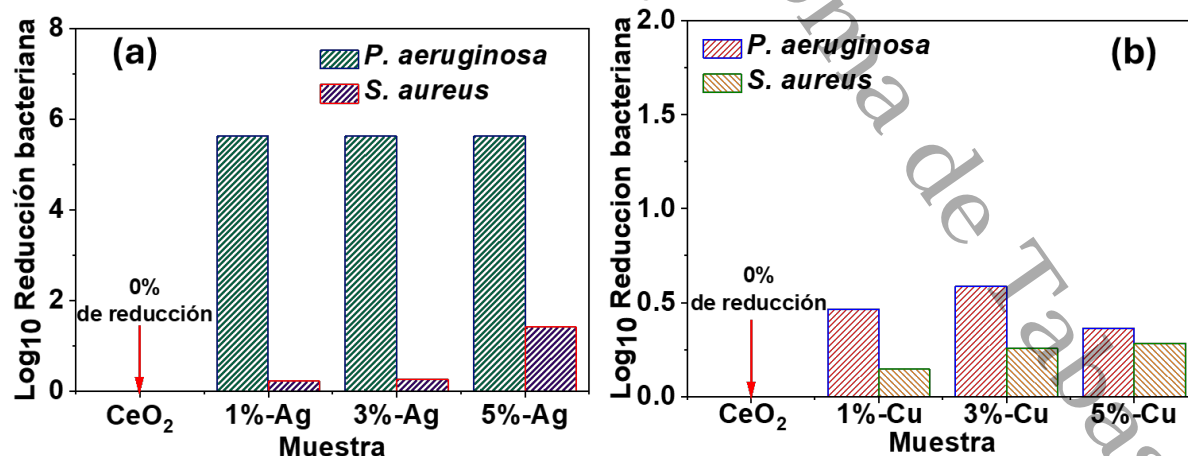
La Figura 22a corresponde a las muestras de  $\text{CeO}_2$  con Ag. Se observó que frente a *P. aeruginosa*, se alcanzaron 5 órdenes de reducción que equivalen al 99.999 % de efectividad, en este caso todas las muestras de ensayo se consideraron antibacterianas. Por otra parte, frente a *S. aureus* solo la muestra con 5 % alcanzó un orden de reducción que equivale al 90 % de efectividad. La diferencia en los resultados se atribuyó principalmente a la composición de la pared celular de los microorganismos. Las bacterias gramnegativas como *P. aeruginosa* tienen una capa de peptidoglicanos de entre 2 nm y 8 nm de espesor, en contraste el espesor de la capa de peptidoglicanos de grampositivas como *S. aureus* es de 30 nm a 100 nm. Por esta

razón, las grampositivas son menos susceptibles a dejar pasar especies metálicas al interior de la célula, lo que las vuelve más resistentes.

La Figura 22b corresponde a las muestras de  $\text{CeO}_2$  con diferentes cantidades de impureza de Cu. En el eje de las ordenadas se graficó entre 0 y 2 órdenes de reducción. Para ambos microorganismos la reducción bacteriana fue inferior a un orden de magnitud. De acuerdo con los resultados, ninguna de las muestras de ensayo alcanzó el umbral predeterminado para considerarse como materiales antibacterianos. Ya que, para ello, deben haber de 2 a 3 órdenes de reducción de células viables (Cunliffe et al., 2021). La baja actividad se asoció a la importancia de este elemento en el metabolismo celular. El Cu actúa como cofactor de enzimas en la célula bacteriana, pero debido a su toxicidad, las células tienen un mecanismo para eliminar estas especies para mantener la homeostasis y evitar la toxicidad intracelular. No ocurre así con la Ag, ya que este elemento no es esencial para la célula. Por lo tanto, en estos casos, se necesita de mayor cantidad de impureza de Cu, para alcanzar una actividad antibacteriana similar a la que ejercen los iones de  $\text{Ag}^+$  (Slavin et al., 2017). Otra razón asociada a la baja actividad es la naturaleza fisicoquímica del Cu en la matriz de  $\text{CeO}_2$ . Como se determinó por DRX, SAED y mapeo elemental EDS, el proceso y las condiciones de síntesis propiciaron que la impureza se disolviera en la red del  $\text{CeO}_2$ . Por lo tanto, la difusión de este metal hacia el interior de la célula fue más compleja.

### Figura 22

Reducción bacteriana  $\text{Log}_{10}$  frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus* ejercida por partículas de  $\text{CeO}_2$  con diferentes cantidades de impureza de (a) Ag y (b) Cu



### **Inmovilización de Partículas Base CeO<sub>2</sub> en Sustratos de Quitosano y su Actividad Antibacteriana.**

Se estudió la interacción de las partículas (Ag-CeO<sub>2</sub>, Cu-CeO<sub>2</sub>) inmovilizadas en sustratos de quitosano en función del método de preparación.

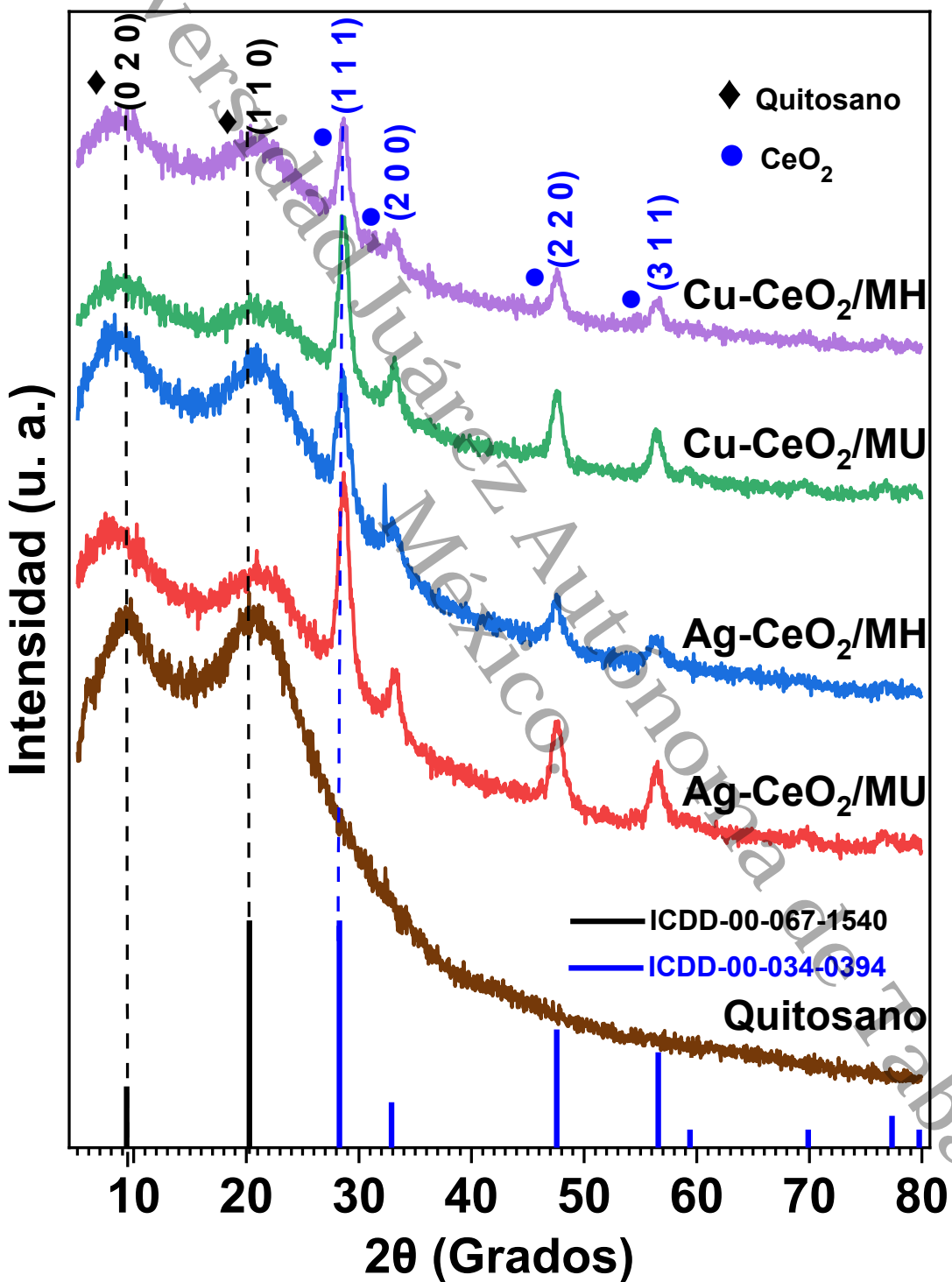
**Caracterización Estructural de Partículas Base CeO<sub>2</sub> Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano.** La Figura 23 presenta los patrones DRX de las películas preparadas por los métodos MU y MH. El eje de las abscisas de la gráfica corresponde al ángulo  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$ . El eje de las ordenadas representa la intensidad de las señales del difractograma. El difractograma color café corresponde al sustrato de quitosano sin partículas, donde se observaron dos intensidades que se indexaron con el quitosano semi cristalino en  $2\theta = 9.2^\circ$  y  $20.8^\circ$  que pertenecen a los planos (0 2 0) y (1 1 0), respectivamente. Ambas intensidades son amplias lo que confirma la naturaleza semi cristalina de las películas de quitosano. Es decir, una región cristalina coexiste con una región amorfa, tal como se ha reportado por diversos autores, que señalan que el grado de cristalinidad varía entre el 40 % y el 80 % (Facchinatto et al., 2020; Jampafuang et al., 2019; Pires et al., 2014).

Los difractogramas de color rojo, azul, verde y violeta corresponden a las partículas inmovilizadas en sustratos de quitosano. Las señales del polímero son menos intensas en las películas preparadas por el método MU que por el MH. Esto sucede, porque en el método MU hubo mayor interacción entre los iones metálicos que se disolvieron en la disolución ácida de quitosano e interaccionaron con los grupos orgánicos del biopolímero, lo que perturbó su región cristalina.

Además, se observaron las señales de la estructura cúbica del CeO<sub>2</sub>, esto confirmó la presencia de las partículas en el sustrato de quitosano. La intensidad principal (1 1 1) del CeO<sub>2</sub> fue más pronunciada en las películas obtenidas por el método MU que en las del MH. Esto se debió a que en el primero las partículas se distribuyeron homogéneamente y cubrieron toda la superficie, lo que dio lugar a que el número de cuentas colectada en el detector del equipo de rayos X fuera mayor; por lo tanto, la intensidad de la señal aumentó. En las películas preparadas por el método MH, la interacción del haz de rayos X con las zonas donde no hubo partículas no generó ninguna señal de difracción, por ello no hubo mayor contribución a las intensidades de planos cristalinos del CeO<sub>2</sub>. Por otra parte, no se observaron cambios en la posición  $2\theta$  de los planos cristalinos del CeO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la estructura de este óxido semiconductor no se modificó por dispersar las partículas en la película de quitosano.

Figura 23

Patrón de difracción de rayos X de películas de quitosano con partículas base  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ ) inmovilizadas por los métodos MU y MH



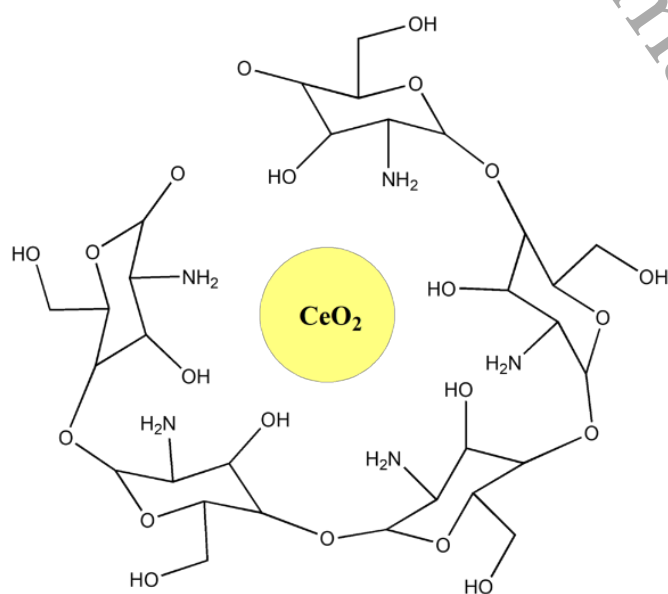
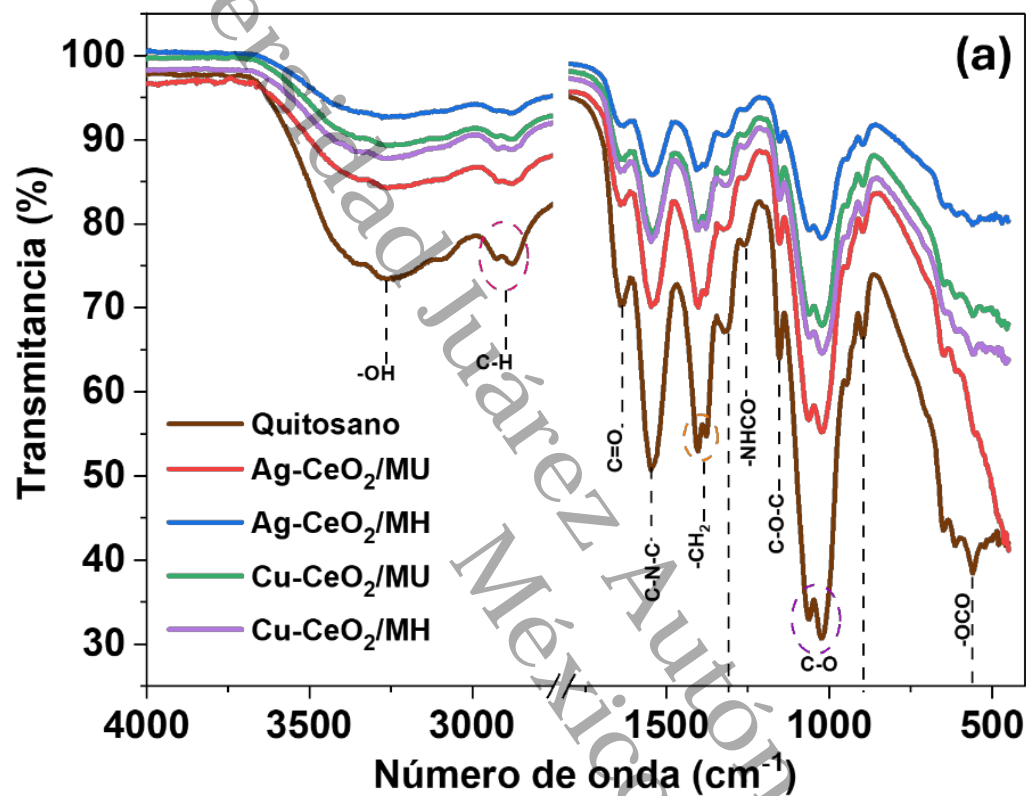
### **Composición Química de Partículas Base CeO<sub>2</sub> Inmovilizadas en Sustratos de**

**Quitosano.** El quitosano presenta un espectro característico en FTIR. Por lo tanto, los cambios en su composición química y alteraciones en la estructura se determinan con facilidad por esta técnica. La Figura 24a presenta espectros FTIR de las películas preparadas por ambos métodos. El eje de las abscisas corresponde al número de onda entre 450 cm<sup>-1</sup> y 4000 cm<sup>-1</sup>, y el eje de las ordenadas representa el porcentaje de transmitancia entre 20 % y 100 %. Todos los espectros presentaron las bandas del quitosano en diferentes intensidades (Dai et al., 2022). Alrededor de 3265 cm<sup>-1</sup> se observó la señal de grupos -OH y -NH; en 2878 cm<sup>-1</sup> la señal del C-H; y la banda de los grupos C=O se identificó en 1634 cm<sup>-1</sup>. La presencia de grupos amino se confirmó con la señal en 1547 cm<sup>-1</sup>; por su parte, los grupos -CH<sub>2</sub> se asociaron con la señal presente entre 1403 cm<sup>-1</sup> y 1380 cm<sup>-1</sup>. Los enlaces glicosídicos β(1→4) C-O-C que unen las unidades D-acetilglucosamina y N-acetil-D-glucosamina exhibieron una señal en 1153 cm<sup>-1</sup> (Mauricio-Sánchez et al., 2018). La banda alrededor de 649 cm<sup>-1</sup> indicó la presencia del grupo -OCO remanente del ácido acético (Mauricio-Sánchez et al., 2018).

Los espectros obtenidos para las películas con partículas inmovilizadas presentaron ligeros corrimientos y disminución de las intensidades de las bandas principales. Particularmente, las bandas que corresponden a la vibración de los enlaces -OH ubicadas en 3265 cm<sup>-1</sup>, 1063 cm<sup>-1</sup> y 1024 cm<sup>-1</sup>, lo que indicó la formación de complejos entre las partículas y los grupos amino e hidroxilo (Ardebilchi Marand et al., 2021; Dara et al., 2020). Esta interacción resultó por la tendencia de los grupos -OH y -NH<sub>2</sub> a acomplejarse al CeO<sub>2</sub>, como se ilustra en la Figura 24b que representa un esquema de la interacción del quitosano con las partículas. Además, en las películas preparadas por el método MU, el CeO<sub>2</sub> tendió a disolverse por el medio ácido con el que hicieron contacto; por lo tanto, los cationes de cerio disueltos (principalmente Ce<sup>4+</sup>) estuvieron disponibles para acomplejarse en la red del quitosano, tal como se analizó en los patrones DRX. Por otra parte, no se identificó la señal que corresponde a la vibración de enlaces metal-oxígeno, porque la proporción de quitosano fue mayor comparado con la cantidad de partículas; por lo tanto, las señales del polímero atenuaron la señal del enlace del CeO<sub>2</sub> (Smith, 2018).

Figura 24

(a) Espectros FTIR de sustratos de quitosano con partículas base  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ ) inmovilizadas por los métodos MU y MH. (b) Esquema de la interacción del  $\text{CeO}_2$  con el sustrato de quitosano



### **Análisis morfológico de Sustratos de Quitosano con Partículas Base CeO<sub>2</sub>**

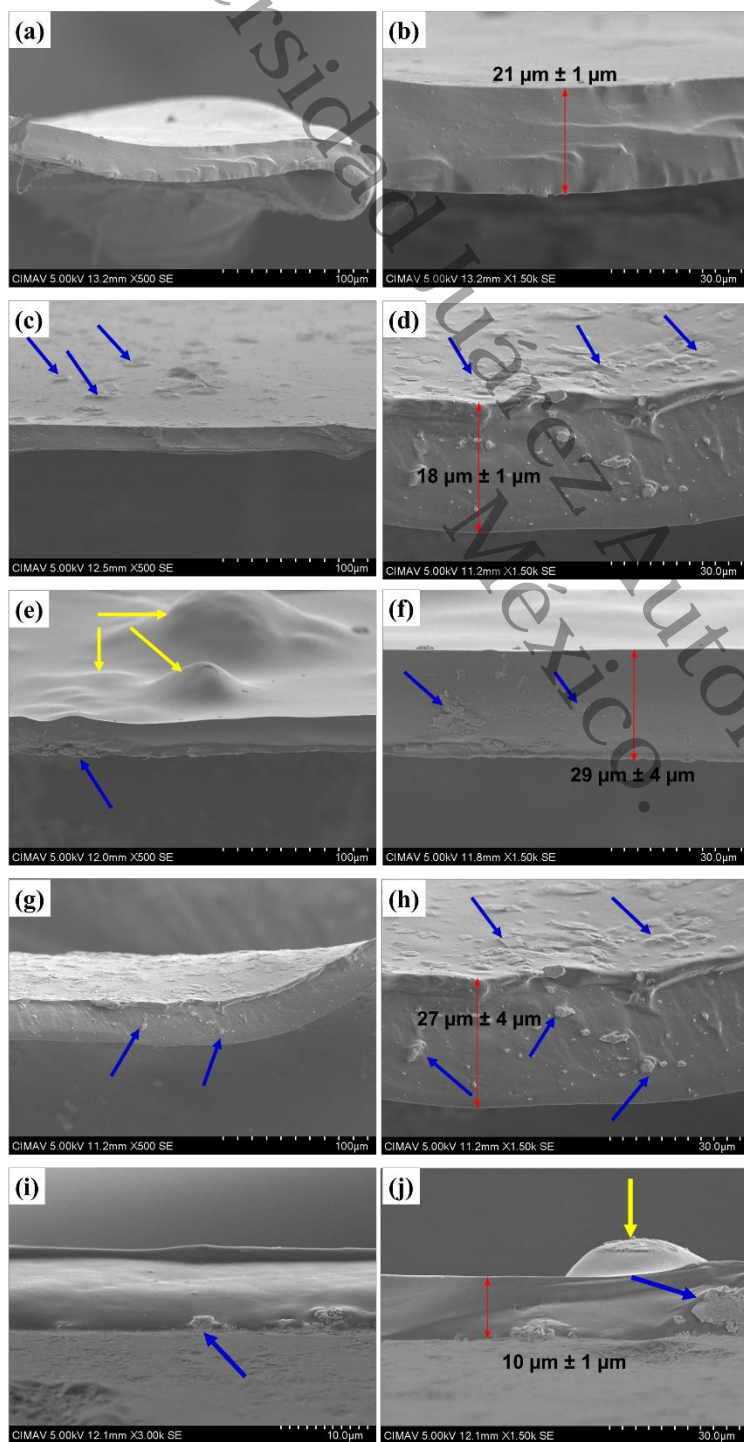
**Inmovilizadas.** La distribución de las partículas inmovilizadas en sustratos de quitosano se observó por SEM. La Figura 25 presenta imágenes de la sección transversal de las películas, tomadas a 500 y 1500 aumentos. Por su parte, la barra de escala corresponde a 100  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La Figura 25a-b corresponde a los sustratos de quitosano sin partículas, se observó que la superficie fue suave, con pequeños gránulos presentes que corresponden a residuos de quitosano no disueltos. La Figura 25 (c-d, g-h) pertenece a los sustratos con partículas, preparados por el método MU. Se identificó que la superficie estaba cubierta por cúmulos de CeO<sub>2</sub> de tamaños entre 1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , señalados con flechas de color azul. Esto indicó que, aunque el método de preparación se consideró uniforme, la distribución de las partículas no fue homogénea. El CeO<sub>2</sub> no se disolvió por completo ni se afectó la red cristalina por el medio ácido; es decir, las partículas conservaron su naturaleza física y química, razón por la cual fue posible identificarlas por DRX.

En la Figura 25 (e-f, i-j) se observaron las películas preparadas por el método MH. La superficie fue lisa como en la película de quitosano pura. Sin embargo, se distinguieron elevaciones que corresponden a cúmulos de partículas encapsuladas, de tamaño superior a 20  $\mu\text{m}$ , marcadas con flechas de color rojo. En apariencia, las películas preparadas por el método MH acumularon menos partículas en la superficie. Sin embargo, como el método fue por completo heterogéneo, los cúmulos se agregaron en zonas localizadas. Además, en estas películas, las partículas estuvieron más expuestas en la superficie.

En las películas preparadas por ambos métodos se inmovilizaron partículas de Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub>. Con base en las imágenes SEM se determinó que la distribución de las partículas no tuvo una relación específica asociada a la composición química del óxido metálico, sino al método de preparación.

**Figura 25**

Imágenes SEM de la sección transversal de películas de quitosano con partículas inmovilizadas. (a-c) Quitosano puro. (d-f) Ag-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (g-i) Ag-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por MH. (j-l) Cu-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (m-o) Cu-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por MH. Las flechas color azul y amarillo indican los cúmulos de partículas.

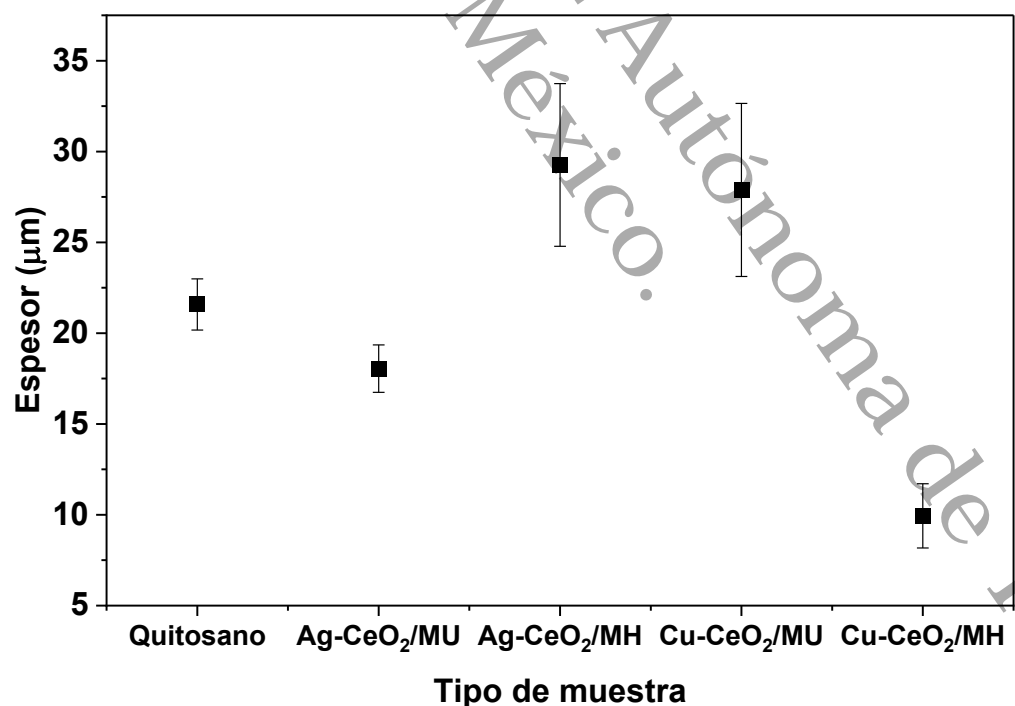


A partir de las imágenes de sección transversal se determinó el espesor de las películas. Para ello, se hicieron tres mediciones, una en el centro y dos en los extremos de la sección transversal. En la Figura 26 se presentan el valor promedio y la desviación estándar de las mediciones. En el eje de las abscisas y las ordenadas de la gráfica se señalan los nombres de cada muestra y el espesor en micras, respectivamente.

El espesor medido osciló entre 10  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ . Se ha reportado que las películas con partículas inmovilizadas tienen mayor espesor debido a que las NPs llenan los vacíos presentes en el sustrato (A. A. Ahmad & Sarbon, 2021). Por lo tanto, las variaciones entre la película de quitosano y las muestras con  $\text{CeO}_2$  inmovilizado se asoció con las irregularidades que presentaron tanto el volumen como la superficie del sustrato. Además, no se afirmó que el espesor aumentó porque la distribución de las partículas no fue por completo homogénea, como se observó en las imágenes SEM.

### Figura 26

*Espesor determinado de las imágenes SEM de películas de quitosano con partículas base  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ ) inmovilizadas por los métodos MU y MH*



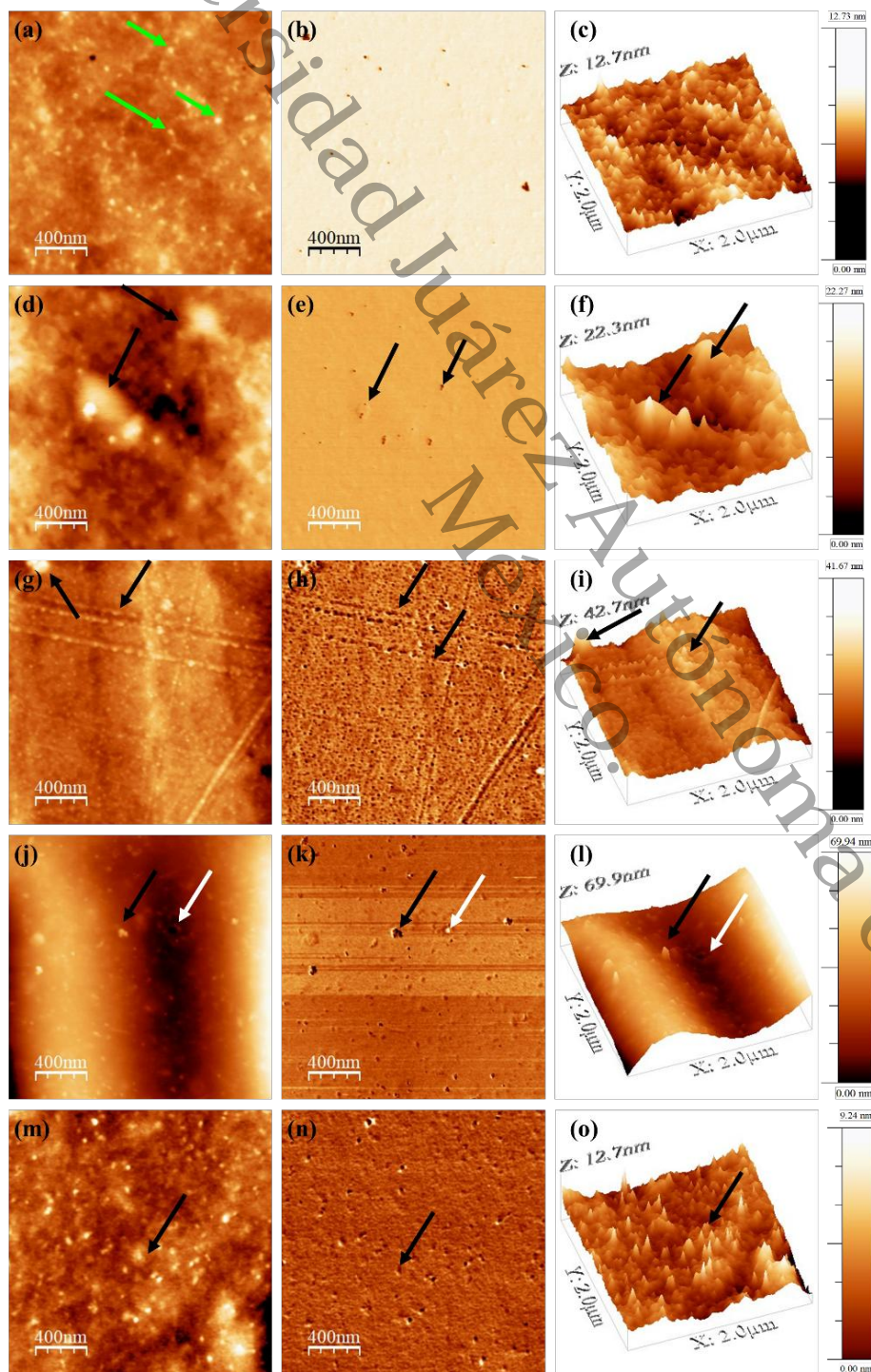
La Figura 27 presenta imágenes AFM de las películas de quitosano tomadas en modo contacto. El área analizada fue  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  para cada muestra. Se presentan tres tipos de imágenes: 2D, de contraste y 3D. La barra de escala en el eje Z corresponde a la altura de las elevaciones en la superficie de la película. Las flechas de color verde y negro señalan las crestas de los desniveles de cada película, las de color blanco los valles o partes bajas.

De manera particular, la imagen 2D de la película de quitosano puro presentó apariencia uniforme (Figura 27a). Sin embargo, se observaron puntos brillantes asociados a quitosano no disuelto, o a nanopartículas de quitosano, de manera similar a lo expuesto en las imágenes SEM (Luna et al., 2022). La Figura 27b corresponde a la imagen de fase en la que se observó que el contraste fue escaso, debido a que no hubo presencia de material distinto al quitosano. El contraste observado se asoció con defectos propios de la película, como residuos remanentes del medio ambiente o la manipulación de esta. La Figura 27c presenta la imagen en 3D que muestra la rugosidad de la superficie, similar a lo reportado por otros trabajos (Luna et al., 2022).

Las imágenes d-f y j-l de la Figura 27 muestran la topografía de las películas preparadas por el método MU. Por su parte, las imágenes g-i y m-o corresponden al método MH. Las imágenes de contraste y las 3D indican que la distribución de las partículas fue más homogénea en el método MU. En el método MH se presentaron zonas con mayor rugosidad y otras de apariencia suave. Sin embargo, se evidenció que el método MH dejó expuestas las partículas en la superficie, ya que el contraste de fase fue mayor en las películas preparadas por este método.

**Figura 27**

Imágenes de AFM de películas de quitosano con partículas inmovilizadas. (a-c) Quitosano puro. (d-f) Ag-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (g-i) Ag-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por MH. (j-l) Cu-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por el método MU. (m-o) Cu-CeO<sub>2</sub> inmovilizado por MH. Las flechas indican las crestas y valles de los desniveles de la superficie por efecto de las partículas.



A partir de la imagen 3D se calculó la rugosidad media y al cuadrado, los valores se enlistaron en la Tabla 2. Los resultados indicaron que en las películas con partículas inmovilizadas aumentó la rugosidad. De manera específica, las películas de quitosano con Ag-CeO<sub>2</sub> preparadas por el método MH fueron más rugosa que las del método MU. Porque hubo más partículas expuestas en la superficie. Por otra parte, las películas de quitosano con Cu-CeO<sub>2</sub>/MU fueron más rugosas que las Cu-CeO<sub>2</sub>/MH debido a que la zona analizada fue más “homogénea”. Es decir, como es un método en el que no se tiene control sobre la dispersión de las partículas, se presentaron zonas de naturaleza distinta. La rugosidad es un factor importante en aplicaciones antibacterianas, porque con el aumento de esta hay mayor adhesión entre el microorganismo y el área efectiva de la superficie (Sukhorukova et al., 2017).

**Tabla 2**

*Rugosidad promedio y rugosidad al cuadrado de películas de quitosano con partículas base CeO<sub>2</sub> (Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub>) inmovilizadas por los métodos MU y MH, determinado de las imágenes de AFM*

Muestra	Rugosidad promedio (nm)	Rugosidad al cuadrado(nm)
Quitosano	0.67	0.85
Ag-CeO <sub>2</sub> /MU	2.67	3.24
Ag-CeO <sub>2</sub> /MH	3.00	3.70
Cu-CeO <sub>2</sub> /MU	11.20	13.00
Cu-CeO <sub>2</sub> /MH	0.54	0.73

***Propiedades Térmicas de Sustratos de Quitosano con Partículas Base CeO<sub>2</sub>***

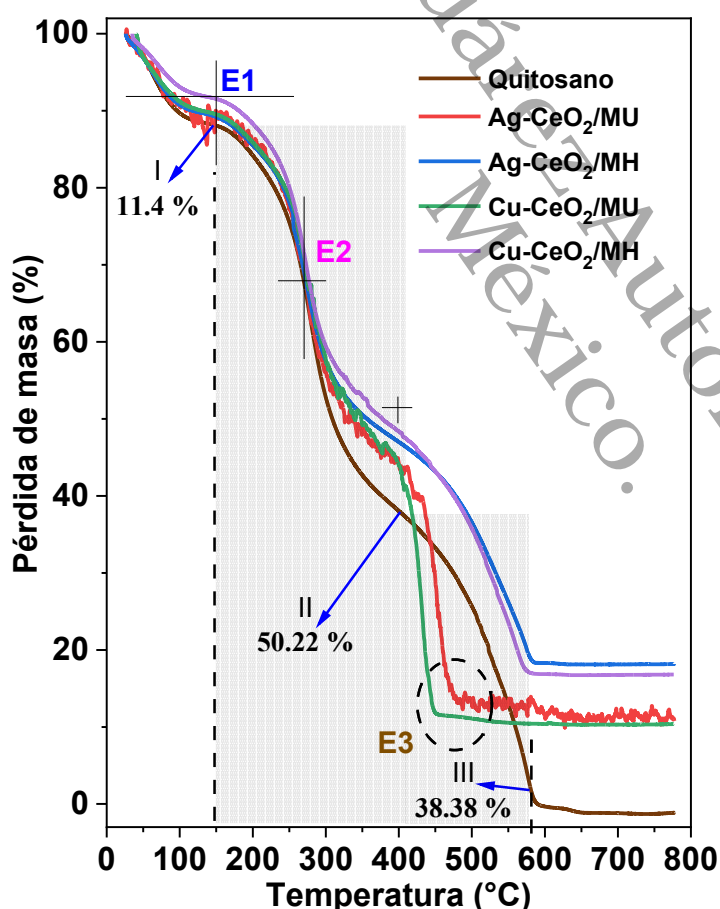
***Inmovilizadas.*** Se estudió el comportamiento térmico de los sustratos de quitosano por efecto de inmovilizar las partículas base CeO<sub>2</sub>. Este análisis es importante porque indica la interacción entre las partículas y la matriz. La Figura 28 presenta los termogramas para todas las películas, donde el eje de las abscisas indica la temperatura en °C desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Como variable dependiente en el eje de las ordenadas se indica el porcentaje de pérdida de masa.

La muestra de quitosano puro presentó una primera etapa de pérdida de masa (E1) de 11.4 % desde temperatura ambiente hasta 130 °C. Esto corresponde a la desorción de

humedad adsorbida en la película; además, se observó una segunda etapa (E2) entre 130 °C y 400 °C que corresponde al 50.22 %. En este punto ocurrió la descomposición de las cadenas poliméricas del quitosano a través del proceso de desacetilación, así como la división de los enlaces glucosídicos. En este caso, entre 130 °C y 270 °C se descompusieron las unidades de D-glucosamina y posteriormente entre 270 °C y 400 °C las unidades de N acetil-D-glucosamina. Finalmente, la tercera etapa E3 (38.38 %) entre 400 °C y 585 °C se atribuyó a la descomposición completa del quitosano y de los residuos de carbón (Villar-Chavero et al., 2018).

### Figura 28

*Termogramas de películas de quitosano con partículas base CeO<sub>2</sub> (Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub>) inmovilizadas por los métodos MU y MH*



El comportamiento térmico de las películas con partículas inmovilizadas fue similar al observado para el quitosano puro. Todas las curvas presentaron tres etapas principales de pérdida de masa. La diferencia se observó en la cantidad perdida, así como en las

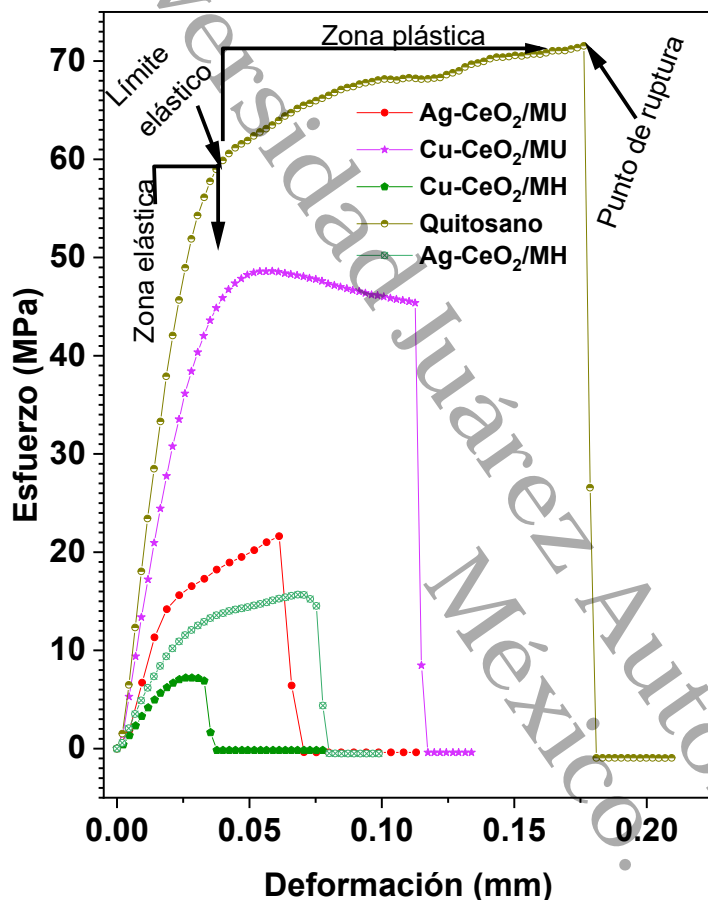
temperaturas en las que sucedió cada etapa. En el método MU, E2 ocurrió entre 130 °C y 370 °C, y la pérdida de masa fue alrededor del 43 %. La etapa tres, mostró que la descomposición completa del quitosano se llevó a cabo a temperaturas menores (500 °C), y la cantidad de masa remanente fue de ~11 % que correspondía a las partículas inmovilizadas.

En el método MH se observó un comportamiento similar a las películas preparadas por MU respecto a E1 y E2. Sin embargo, la E3 fue similar a la observada en la película de quitosano puro. El material remanente fue ~18 %. Estos resultados confirmaron que por el método MU la interacción de las partículas con el sustrato fue mayor. Esto perturbó las interacciones de hidrógeno, desordenando la estructura, y afectó la estabilidad térmica de la película (Giubertoni et al., 2023; Ziegler-Borowska et al., 2016). Este hecho explicó por qué la señal de los planos de difracción del quitosano cambió en los patrones DRX de las películas preparadas por el método MU. Por otra parte, el residuo recuperado fue inferior a la cantidad de partículas inmovilizadas, lo que indicó la tendencia del  $\text{CeO}_2$  a disolverse por efecto del medio ácido de preparación de los sustratos de quitosano.

***Influencia de Partículas Base  $\text{CeO}_2$  Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano en las Propiedades Mecánicas.*** El efecto de inmovilizar partículas base  $\text{CeO}_2$  en sustratos de quitosano sobre las propiedades mecánicas se analizó mediante un ensayo mecánico dinámico. En la Figura 29 se graficó el esfuerzo necesario en MPa para deformar y romper las películas preparadas. De acuerdo con los resultados, las partículas inmovilizadas comprometen las propiedades mecánicas de las películas. Por lo tanto, es necesario incorporar un agente plastificante que contribuya a conservar estas propiedades para disminuir su fragilidad (Janik et al., 2023).

Figura 29

Comportamiento mecánico-dinámico de películas de quitosano con partículas base  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ ) inmovilizadas por los métodos MU y MH



La Tabla 3 enlista los resultados para el módulo de Young, la resistencia a la tracción, el esfuerzo de fractura y el porcentaje de elongación. La película de quitosano puro posee propiedades mecánicas en el orden de lo que se ha reportado para este material en condiciones de preparación similares (Xu et al., 2022). Los valores calculados para las películas con partículas inmovilizadas disminuyeron, en comparación con la muestra de quitosano puro. Principalmente para las películas preparadas por el método MH. Esto se explica porque en este método no se obtuvieron películas homogéneas; asimismo, hubo mayor cantidad de partículas expuestas en la superficie. Estos cúmulos que se observaron en las Figuras 25 y 27 de microscopía, se convirtieron en puntos de falla que volvieron frágil al sustrato.

El módulo de Young o módulo de elasticidad, indica la capacidad de las películas de resistir la deformación cuando se aplica una fuerza. Entre más resisten la deformación son más rígidas, lo que indica que las películas con partículas inmovilizadas fueron más flexibles porque la rigidez disminuyó. Asimismo, la resistencia a la tracción es la máxima tensión que el material es capaz de soportar antes de romperse. Para el caso de las películas preparadas por el método MU la tensión que soportaron fue mayor en comparación con las preparadas por el método MH. Inmediatamente después de soportar dicha carga la película se fracturó (esfuerzo de fractura). Estos resultados demostraron que con el método MU se obtuvieron películas más dúctiles porque su capacidad de elongación y su resistencia a la tracción fue mayor. Por su parte con la preparación MH se fabricaron sustratos más frágiles, que se rompieron súbitamente. La variación de las propiedades mecánicas se relacionó con el exceso de partículas (~16 % en relación con la masa del sustrato) presentes en las películas. Tal como mencionaron Lauriano-Souza *et al.* (2021), concentraciones por encima del 2 % disminuyen la capacidad de las partículas de reforzar el polímero debido a la aglomeración de estas (Souza *et al.*, 2021).

**Tabla 3**

*Propiedades mecánicas de películas de quitosano con partículas inmovilizadas*

Muestra	Módulo de Young (Mpa)	Resistencia a la tracción (Mpa)	Esfuerzo de fractura (Mpa)	% Elongación
Quitosano	2212	71.534	71.534	21
Ag-CeO <sub>2</sub> /MU	997	21.628	21.628	10
Ag-CeO <sub>2</sub> /MH	533	15.641	15.226	10
Cu-CeO <sub>2</sub> /MU	1627	48.612	45.381	12
Cu-CeO <sub>2</sub> /MH	405	7.2046	6.8958	8

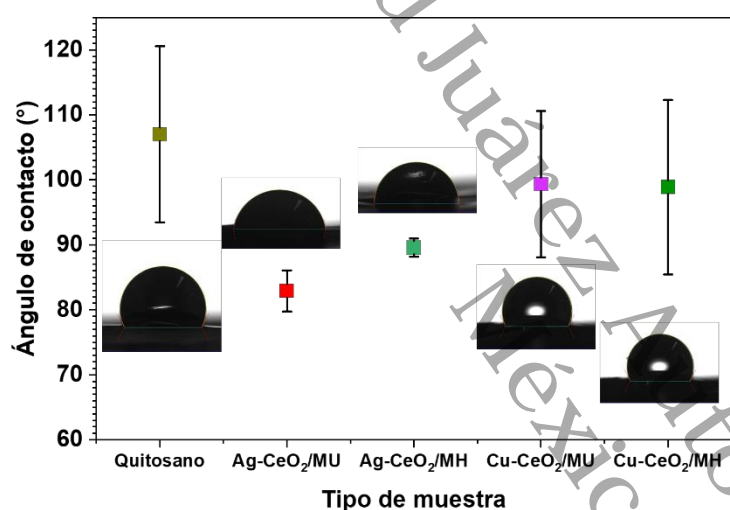
***Análisis de la Mojabilidad de Sustratos de Quitosano con Partículas Base CeO<sub>2</sub>***

***Inmovilizadas.*** El ángulo de contacto es una propiedad que determina la mojabilidad del sustrato de quitosano. La Figura 30 presenta el valor del ángulo de contacto medido para las películas preparadas. En el eje de las abscisas se visualiza el nombre de las muestras y en las ordenadas, el valor del ángulo. Los valores graficados, corresponden al promedio de tres mediciones con su respectiva desviación estándar.

Determinar el carácter hidrofílico o hidrofóbico de materiales con potencial aplicación como empaques antimicrobianos es importante. Esto se relaciona con la permeabilidad al vapor de agua el cual afecta la calidad, el sabor y el color de los alimentos. El quitosano se considera un polímero hidrófilo debido a la presencia de grupos afines al agua (grupos amino e hidroxilo). Sin embargo, la presencia de grupos hidrófobos (grupos acetilo) también es posible y depende del grado de desacetilación del quitosano. Por lo tanto, el ángulo de contacto varía entre  $70^\circ$  y  $120^\circ$ , aproximadamente (X. Y. Wang et al., 2023).

**Figura 30**

*Ángulo de contacto de películas de quitosano con partículas inmovilizadas*



El ángulo de contacto de la película de quitosano puro fue  $107^\circ \pm 13.5^\circ$  lo que significa que esta película tiene carácter hidrofóbico. Se ha determinado que el ángulo de contacto por encima de los  $100^\circ$  se debe a varios factores intrínsecos del polímero, como el peso molecular, el grado de desacetilación, entre otros factores, incluida la porosidad y la rugosidad de la película (Tanpichai et al., 2022). Al inmovilizar Ag-CeO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub> en los sustratos el ángulo de contacto disminuyó. Las películas con Ag-CeO<sub>2</sub> presentaron los menores valores, determinados en  $82.9^\circ \pm 3^\circ$  y  $89.5^\circ \pm 1.4^\circ$  para los métodos MU y MH, respectivamente. Esta variación respecto al quitosano puro ocurrió porque los grupos funcionales disponibles afines al agua quedaron expuestos hacia la superficie zinsk(G. H. Chen et al., 2007; Jagodzińska et al., 2021). El ángulo de contacto para las películas con Cu-CeO<sub>2</sub> fue  $99.3^\circ \pm 11.2^\circ$  y  $98.8^\circ \pm 13.4^\circ$  para el método MU y MH, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para el quitosano. En este caso, es posible que los grupos afines al agua quedaron orientados hacia el interior o paralelos a la superficie de la película. Este fenómeno ocurrió principalmente durante el proceso de secado (Tanpichai et al., 2022). Es importante señalar que la medición de ángulo

de contacto no refleja la rapidez con la que las películas de quitosano absorbieron el agua; por lo tanto, constituye un resultado parcial respecto a la interacción del líquido con la superficie. Tampoco se observó una relación directa con el método de preparación; en su lugar, los valores varían de acuerdo con la impureza presente en la matriz de  $\text{CeO}_2$ .

**Liberación de Elementos Metálicos de Partículas Base  $\text{CeO}_2$  Inmovilizadas en Sustratos de Quitosano.** La liberación de elementos metálicos en agua tridestilada y solución amortiguadora se cuantificó por ICP-OES. Lo anterior, con el objetivo de estudiar no solo el impacto en microorganismos patógenos, sino también el impacto ambiental y en células de mamíferos. Además, se comprobó que inmovilizar las partículas en un sustrato disminuye la liberación de estos elementos. La Figura 31 presenta la cuantificación de los elementos presentes en  $\text{Ag-CeO}_2$  y  $\text{Cu-CeO}_2$ . En el eje de las abscisas se indica en tiempo en que las muestras estuvieron en contacto con el medio líquido, así como la naturaleza de la muestra. Es decir, partículas en polvo e inmovilizadas en el sustrato. En el eje de las ordenadas se visualiza la cantidad en mg/L del metal cuantificado. Los datos evidenciaron que de manera general se libera mayor cantidad de metales de las muestras en polvo.

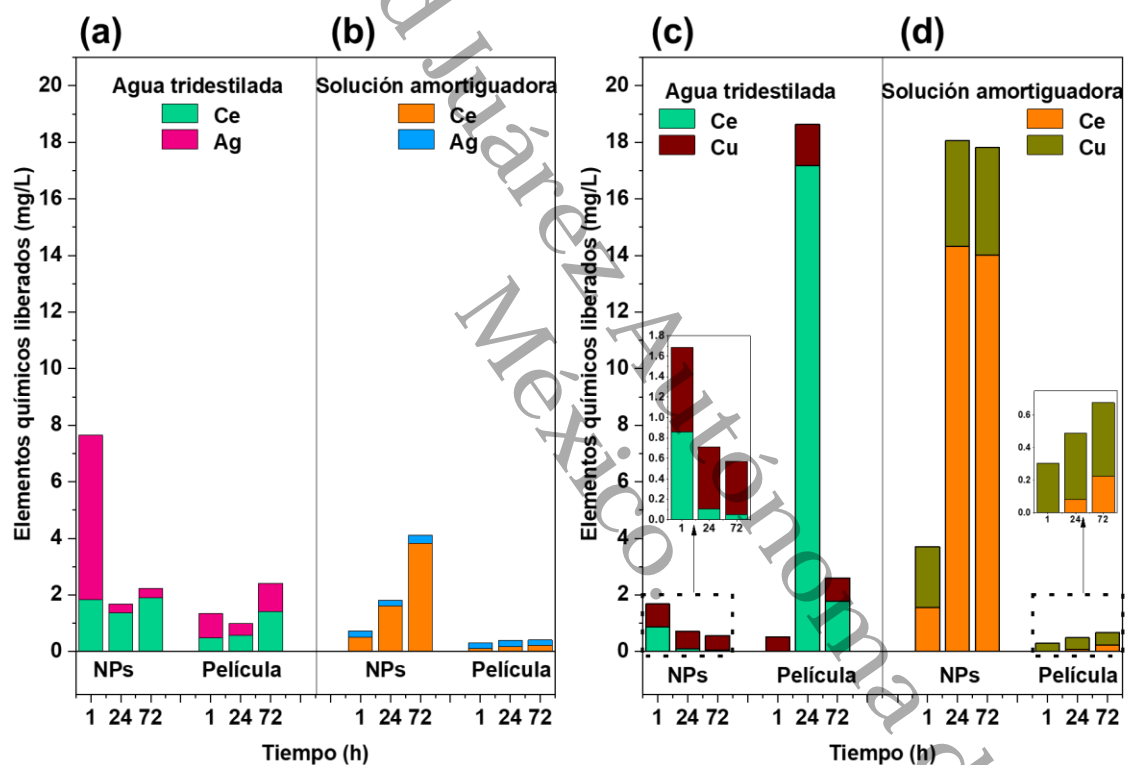
La Figura 31a corresponde a la cantidad de elementos metálicos liberados por los polvos de  $\text{Ag-CeO}_2$  en agua tridestilada. El total de cerio fue 5.109 mg/L después de 72 h, se observó que el comportamiento fue constante a través del tiempo. Por su parte, la cantidad total de plata liberada fue 6.468 mg/L; sin embargo, el comportamiento respecto al tiempo fue distinto, porque en la primera hora se liberó la mayor cantidad del elemento. Al inmovilizar  $\text{Ag-CeO}_2$  en el sustrato de quitosano por el método MU, el comportamiento se modificó. La cantidad total de cerio liberado fue 2.486 mg/L en 72 h; se observó que a través del tiempo el comportamiento fue ascendente. Asimismo, la cantidad de plata liberada por la película fue 2.273 mg/L, similar al cerio. Estos resultados indicaron que inmovilizar las partículas en la película de quitosano propició la liberación de menor cantidad de elementos metálicos.

La liberación de elementos metálicos en solución amortiguadora  $\text{pH} = 4.5$  se estudió para elucidar el comportamiento en un medio similar al ambiente lisosomal de las células. La Figura 31b presenta la cantidad de cerio y plata liberada de  $\text{Ag-CeO}_2$  en polvo e inmovilizado en solución amortiguadora. Los polvos liberaron en total 5.392 mg/L de cerio en 72 h; a diferencia del comportamiento observado en agua tridestilada donde la lixiviación fue constante a través del tiempo, en solución amortiguadora el cerio se liberó en forma gradual; sin embargo, la cantidad total fue similar en ambos medios. Asimismo, la liberación de plata de los polvos en solución amortiguadora fue constante, y se estimó en total 0.721 mg/L después de 72 h; esto fue aproximadamente, nueve veces menos que en agua tridestilada. Por su parte, las películas

de quitosano lograron retener los elementos metálicos ya que la cantidad de cerio total después de 72 h fue 0.493 mg/L. Estos elementos se liberaron gradualmente conforme transcurrió el tiempo. Esta cantidad fue menor que la liberada por los polvos en solución amortiguadora; además, se observó que las películas liberaron menos elementos metálicos en solución amortiguadora que en agua tridestilada.

**Figura 31**

*Cuantificación de elementos metálicos liberados en agua tridestilada y solución amortiguadora de NPs en polvo e inmobilizadas en películas de quitosano. (a-b) Sistema Ag-CeO<sub>2</sub>. (b-c) Sistemas Cu-CeO<sub>2</sub>*



Los elementos liberados por el Cu-CeO<sub>2</sub> tuvieron un comportamiento diferente. La Figura 31c muestra la cantidad de cerio y cobre liberados en agua tridestilada por el Cu-CeO<sub>2</sub> en polvo e inmobilizado en sustratos preparados por el método MH. De la muestra en polvo se liberaron en total 1.018 mg/L de cerio, con un comportamiento descendente con respecto al tiempo. Sin embargo, el total de cerio liberado de Cu-CeO<sub>2</sub> fue menor al observado para Ag-CeO<sub>2</sub>. Por su parte el cobre también se liberó de forma gradual en forma descendente, y el total fue cerca del doble que la cantidad de cerio. Cuando el Cu-CeO<sub>2</sub> se dispersó en el sustrato de quitosano una hora no fue suficiente para lixiviar el cerio. Sin embargo, después de 24 h fue posible identificar el elemento. De manera similar ocurrió con el cobre, ya que en 24 h se liberó

la mayor cantidad de este metal. Como caso particular, se observó que se liberaron más elementos metálicos de la película que de los polvos.

La Figura 31d expone la cantidad de Ce y Cu liberados en solución amortiguadora de partículas en polvo e inmobilizadas. De los polvos se liberaron en total 29.910 mg/L de cerio. El comportamiento fue ascendente pero después de 24 h se mantuvo constante. Es importante señalar que esta fue la mayor cantidad de cerio cuantificada respecto a todas las muestras analizadas. Por su parte, la liberación de Cu fue mayor en solución amortiguadora que en agua tridestilada. Si se toma en cuenta que tanto la plata como el cerio son impurezas dispersas sobre el  $\text{CeO}_2$ , fue de los polvos de Cu- $\text{CeO}_2$  que se desprendió la mayor cantidad de impurezas. Por otra parte, del sustrato de quitosano se cuantificaron 0.305 mg/L de cerio en total después de 72 h. Por su parte, la liberación de cobre ocurrió en forma gradual ascendente (1.1 mg/L después de 72 h). Además, se determinó que esta muestra fue la que liberó menor cantidad de cerio y cobre.

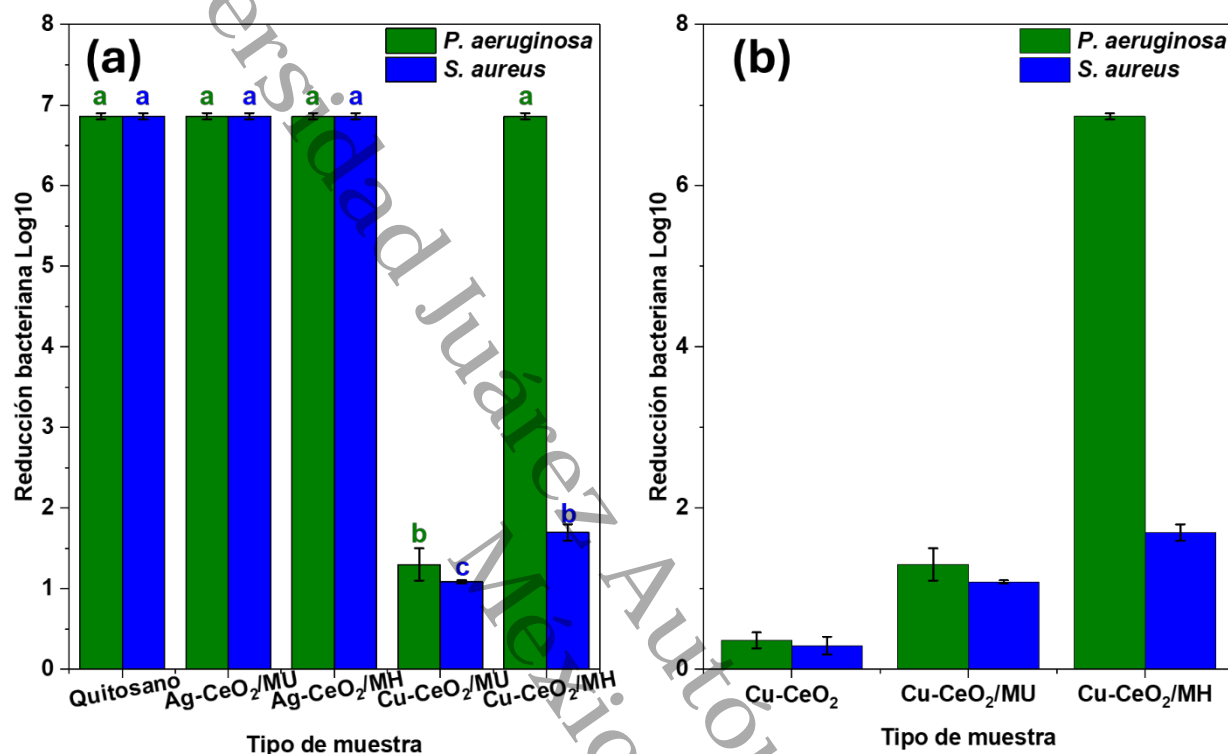
En general, el comportamiento indicó que el sustrato retiene a las partículas impidiendo su liberación. Respecto al método de preparación, se determinó que el MH liberó mayor cantidad de elementos, porque las partículas no tuvieron una interacción fuerte con la matriz de quitosano, sino que se depositaron en la superficie, dispuestas para difundirse en el medio al que se expusieron.

**Actividad Antibacteriana de Partículas Base  $\text{CeO}_2$  Inmobilizadas en Sustratos de Quitosano.** La Figura 32a expone el comportamiento antibacteriano de las partículas inmobilizadas en películas de quitosano, frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus*. En el eje de las abscisas se presentan los nombres de las muestras en estudio. En el eje de las ordenadas la reducción bacteriana. Para determinar los valores promedio y la desviación estándar, los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. Las barras de las gráficas que no comparten letra indican las diferencias estadísticas significativas entre los grupos de estudio.

Se determinó que la película de quitosano puro redujo el 99.9999 % del crecimiento celular de ambos microorganismos. Esto ocurrió porque ninguna de las películas se neutralizó, neutralizar las películas implicaría someterlas a un tratamiento con NaOH, KOH o alcoholes, para eliminar los residuos de ácido acético. En este proceso, la mayoría de los grupos  $-\text{NH}_3^+$  de las cadenas del quitosano perderían protones por efecto de los grupos  $-\text{OH}$  (Chang et al., 2019). Por lo tanto, como las películas no se neutralizaron, los grupos amino protonados estuvieron disponibles para inhibir el crecimiento bacteriano.

Figura 32

(a) Reducción bacteriana de películas de quitosano con partículas inmovilizadas, frente a *P. aeruginosa* y *S. aureus*. (b) Comparación del comportamiento antibacteriano de  $\text{Cu-CeO}_2$  en polvo e inmovilizado en películas de quitosano



Por otra parte, el gráfico exhibe que las partículas de  $\text{Ag-CeO}_2$  inmovilizadas tuvieron seis niveles de reducción bacteriana. Esto equivale al 99.9999 % de efectividad para ambas cepas, independientemente del método de inmovilización. Este porcentaje de reducción superó el umbral determinado entre 99 % y 99.9 % para considerar un material como antimicrobiano (Cunliffe et al., 2021). En este caso, la presencia de la plata compensó los grupos  $-\text{NH}_3^+$  que no estuvieron disponibles porque formaron complejos con las NPs. Por lo tanto, el comportamiento antibacteriano no se desfavoreció.

En secciones anteriores se analizó la actividad antibacteriana de partículas de  $\text{Cu-CeO}_2$  en polvo. Se determinó que el rendimiento fue bajo por la naturaleza química del Cu en el  $\text{CeO}_2$  y por el mecanismo de los microorganismos para eliminar el exceso de Cu en la célula. Como se observa en la Figura 32a, las partículas de  $\text{Cu-CeO}_2$  inmovilizadas por el método MU y MH tuvieron el 90 % y el 99.9999 % de efectividad frente a *P. aeruginosa*, respectivamente. Por su parte, frente a *S. aureus*, se alcanzó 90 % de reducción para ambos métodos de preparación.

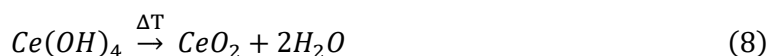
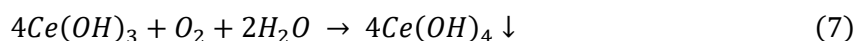
Estos resultados indicaron la notable diferencia en la actividad antibacteriana entre las partículas en polvo y las inmovilizadas en el sustrato.

En la Figura 32b se compara el comportamiento de Cu-CeO<sub>2</sub> en polvo e inmovilizado. La reducción bacteriana aumentó considerablemente para ambos microorganismos en estudio. Particularmente, cuando las NPs se inmovilizaron por el método MH. Este comportamiento se explica porque el polvo tiende a aglomerarse en el inóculo bacteriano; por su parte al estar anclado en el sustrato esta desventaja se eliminó. Además, como se analizó por AFM, la rugosidad de las películas preparadas por el método MH aumentó porque las partículas estaban disponibles en la superficie. Esto incrementó el área de contacto con el microorganismo.

**Partículas de CeO<sub>2</sub> Inmovilizado *in situ* en Sustratos de Algodón, su Capacidad de Protección UV y la Resistencia a Ciclos de Lavado.** Se inmovilizaron *in situ* partículas de CeO<sub>2</sub> en sustratos de algodón. Se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas en función de la cantidad de sal de nitrato de cerio agregado en el proceso de inmovilización. Para analizar estas propiedades se utilizaron técnicas de caracterización como difracción de rayos X, difracción de electrones de área selecta, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente y espectroscopía ultravioleta visible.

**Proceso de Formación *In situ* de CeO<sub>2</sub> en Telas de Algodón.** La formación de CeO<sub>2</sub> en el proceso de inmovilización es similar al procedimiento de síntesis por precipitación. Primero, el CeNit se disoció en sus iones en el baño de agotamiento (ecuación 4) y el Ce<sup>3+</sup> disociado interactuó con las moléculas de agua mediante enlaces de coordinación. Esta disolución se absorbió en la tela en el proceso de agotamiento (Figura 33a). En la etapa de fijación, el incremento de la temperatura favoreció la difusión de los iones metálicos acomplejados por las moléculas de agua hacia el interior de las fibras de algodón. Además, la presencia de grupos -OH que provenían de NaOH disociado (ecuación 5) propiciaron la precipitación de Ce(OH)<sub>3</sub> por su baja solubilidad ( $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-24}$  a 25 °C) (ecuación 6). El hidróxido de cerio se oxidó a Ce(OH)<sub>4</sub> en la atmósfera por su bajo  $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-51}$ , por efecto del pH elevado (ecuación 7). Finalmente, el precipitado deshidratado se transformó en CeO<sub>2</sub> con un proceso de secado (ecuación 8) (André et al., 2023; G. Chen et al., 2008). Estas etapas de reacción ocurrieron con los iones de cerio absorbidos en la tela, así como en el baño de agotamiento. La adición lenta del NaOH favoreció el crecimiento controlado de los cristales y la formación de partículas uniformes. Por otra parte, el aumento de la temperatura a 90 °C promovió la interacción electrostática, adsorción o coordinación con grupos funcionales de la

celulosa como los grupos OH. Asimismo, las etapas de enjuague eliminaron los restos de material precursor y neutralizaron la superficie de la tela.

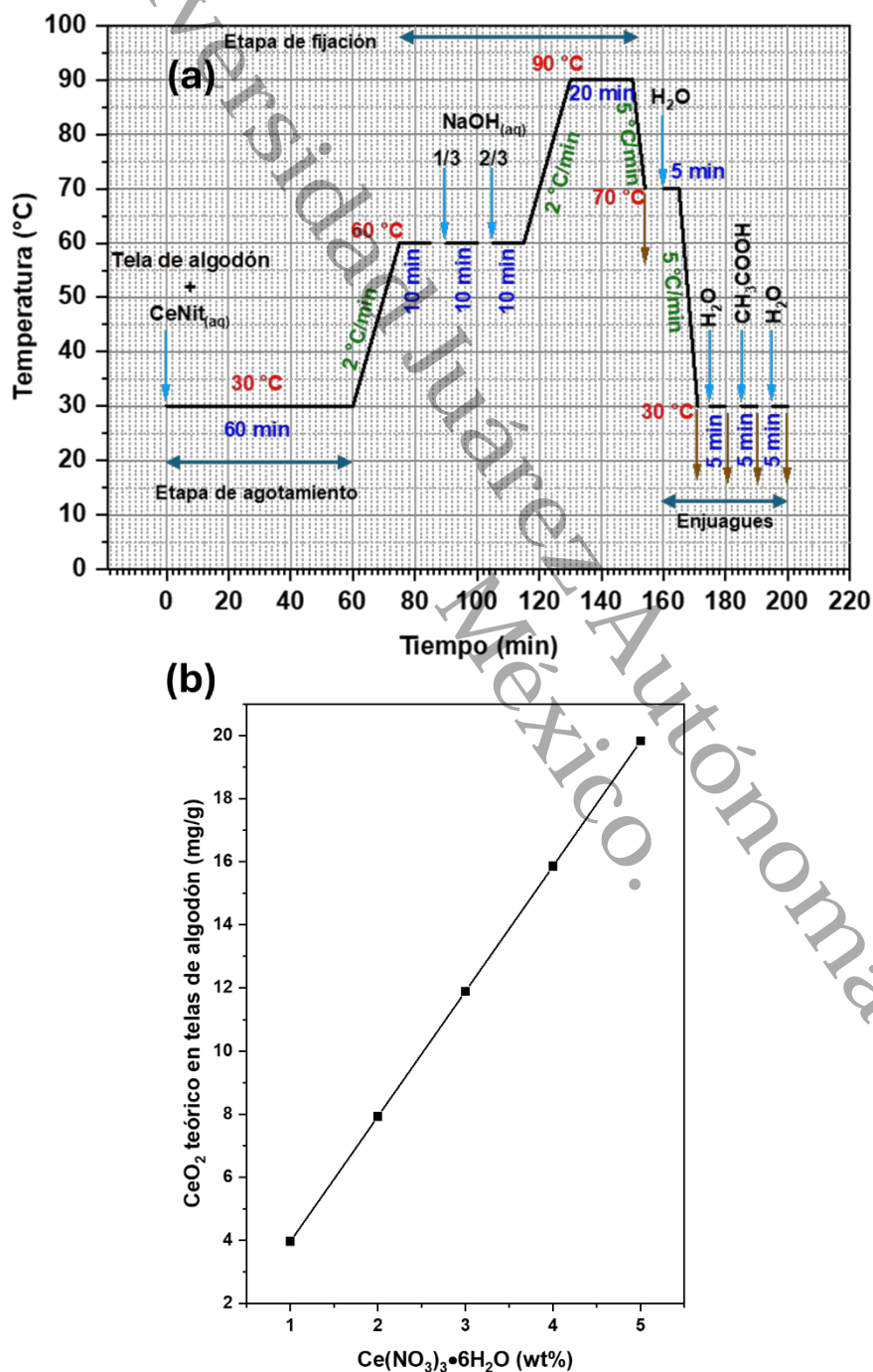


Para la reacción primaria entre los iones cerio y los iones hidroxilo se requirieron tres moles de NaOH por mol de nitrato de cerio. Una reacción general de este proceso se señala en la ecuación 9. En el proceso de funcionalización se agregó 30 % más del NaOH necesario para llevar a cabo la reacción. Debido al exceso del agente precipitante se asumió que la reacción se llevó a cabo por completo y los reactivos se convirtieron en el producto esperado. El rendimiento total se calculó de manera teórica de acuerdo con la reacción planteada. El comportamiento teórico del rendimiento de la reacción se muestra en la Figura 33b, la cantidad de CeO<sub>2</sub> aumentó conforme se incrementó la cantidad de sal precursora. Sin embargo, la tasa de rendimiento se comportó de manera descendente, ya que el incremento entre el 1 % y 2 % de CeNit fue del 87.5 %; por otra parte, entre el 4 % y el 5 % el incremento fue del 23.5 %.



Figura 33

(a) Curva del proceso de inmovilización in situ de  $\text{CeO}_2$  en telas de algodón (b) Rendimiento teórico de la reacción de formación de  $\text{CeO}_2$

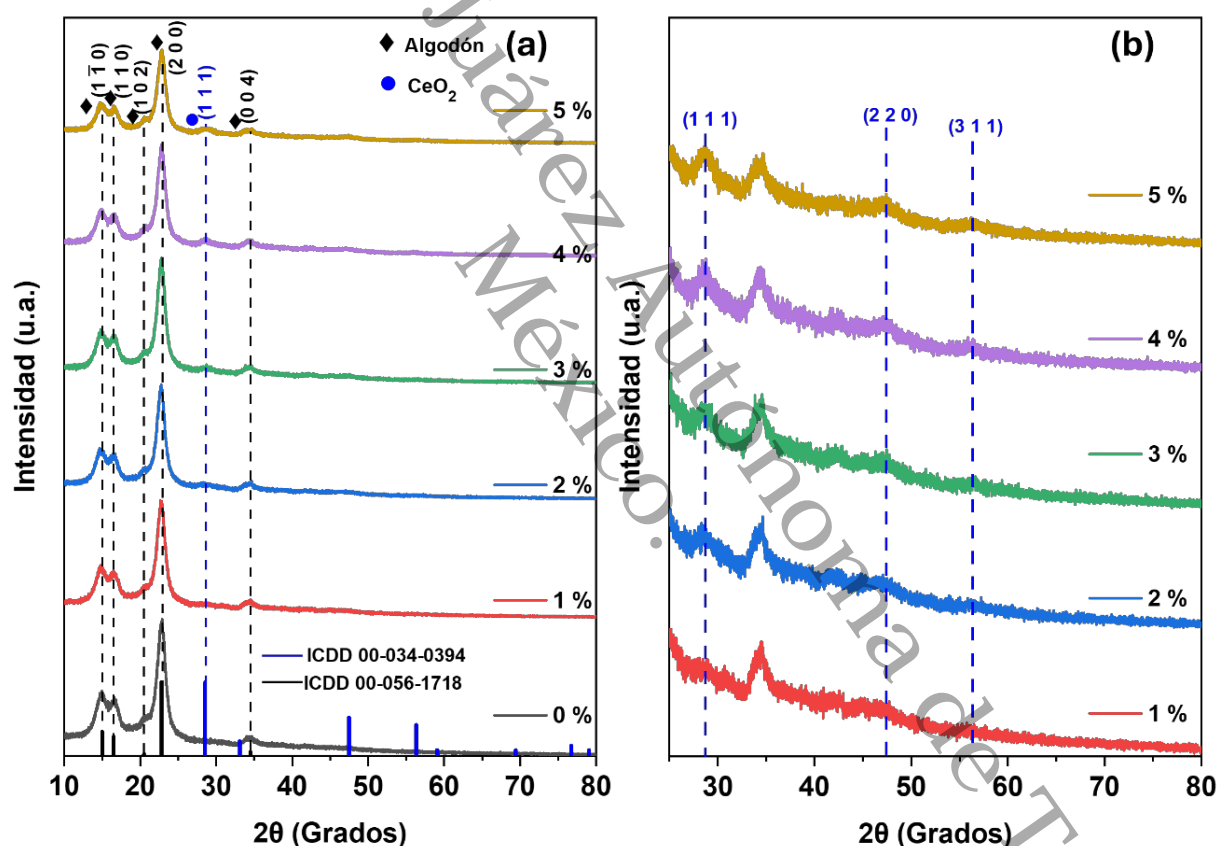


**Análisis Estructural de  $\text{CeO}_2$  Inmovilizado In Situ en Telas de Algodón.** Se conoce que la nucleación y cristalización del  $\text{CeO}_2$  depende de diversos factores en el proceso de síntesis. Por ejemplo, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración del precursor,

este último no solo influye en la cristalización sino en el grado de aglomeración y el rendimiento de la reacción. Para estudiar el efecto de la concentración de la sal precursora de cerio (CeNit) sobre la cristalinidad de las partículas, se caracterizaron las telas por DRX. La Figura 34a corresponde al patrón DRX de las telas de algodón con partículas de  $\text{CeO}_2$  inmobilizadas *in situ*. El gráfico presenta en el eje de las abscisas el ángulo  $2\theta$  en función de la intensidad de los planos cristalinos. Se graficaron seis difractogramas etiquetados como 0 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % y 5 % que indican el porcentaje en masa de CeNit agregado en el proceso de inmobilización.

**Figura 34**

(a) Patrón DRX de telas de algodón con partículas base  $\text{CeO}_2$  inmobilizadas *in situ*. (b) Patrón DRX ampliado en el intervalo  $2\theta$  de  $25^\circ$  a  $80^\circ$



La tela de algodón está compuesta por fibrillas de celulosa I con una parte cristalina y otra amorfa. Un patrón de difracción de rayos X característico presenta generalmente cinco intensidades de la estructura monoclinica de la celulosa I $\beta$ . Estas se ubican en las posiciones  $2\theta \sim 15^\circ$ ,  $16.5^\circ$ ,  $20.5^\circ$ ,  $22.8^\circ$  y  $34.5^\circ$  (ICDD 00-056-1718) que corresponden a los planos cristalinos (1 $\bar{1}$ 0), (110), (102), (200) y (004), respectivamente. Estos fueron los planos que se identificaron para el difractograma de 0 % CeNit, donde el ensanchamiento de los picos se debió al contenido amorfo.

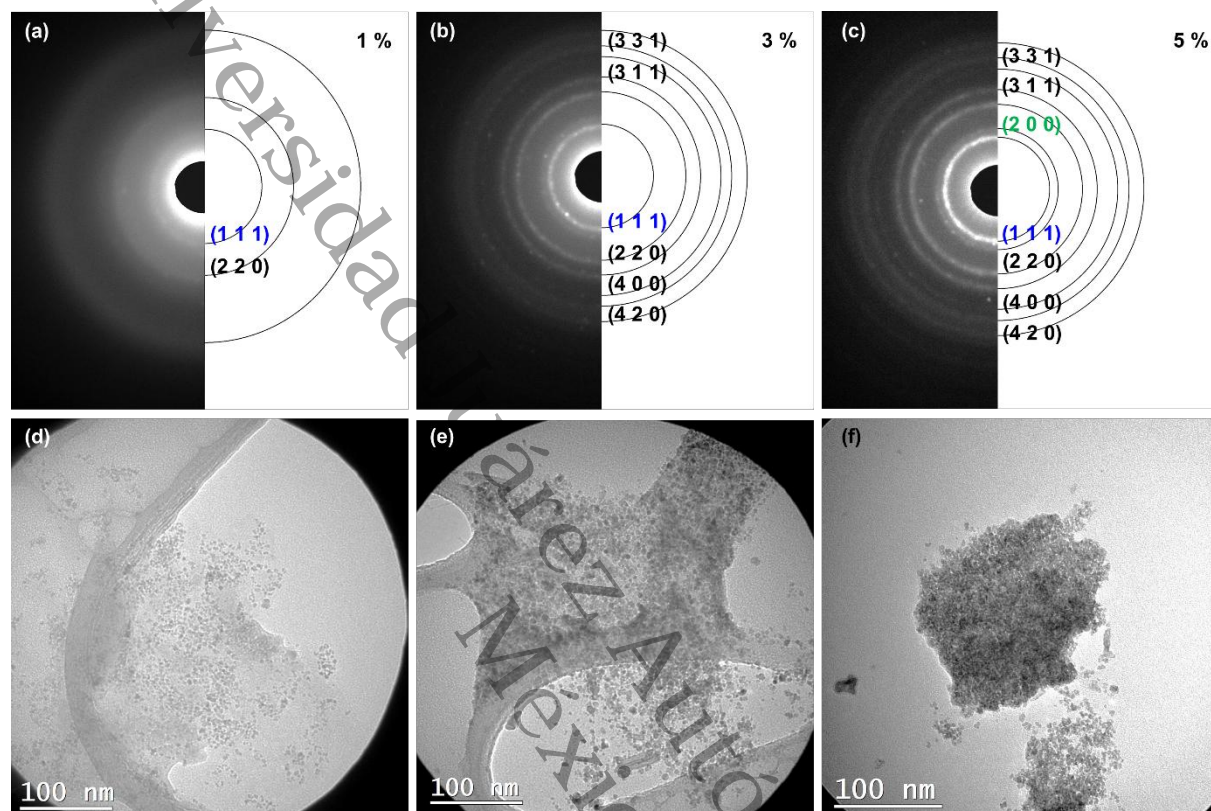
Los patrones DRX que corresponden a 1-5 % CeNit presentaron además de las difracciones de la celulosa, el crecimiento de un pico en la posición  $2\theta \sim 28.6^\circ$ . Esta reflexión corresponde al plano (1 1 1) de la estructura cúbica del  $\text{CeO}_2$  (ICDD 00-034-0394), y su intensidad aumentó con el porcentaje mayor de nitrato de cerio agregado. Esto reveló que el método de agotamiento propició la formación de partículas cristalinas de  $\text{CeO}_2$ . En una imagen ampliada en el intervalo  $2\theta$  entre  $25^\circ$  y  $80^\circ$  (Figura 34b) se observaron señales de baja intensidad en los ángulos  $2\theta \sim 28.6^\circ$ ,  $47.3^\circ$  y  $56.3^\circ$ , que corresponden a los planos cristalinos (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) del  $\text{CeO}_2$ , respectivamente. El proceso de cristalización fue similar al de otros métodos químicos donde la supersaturación del cerio en la disolución precursora, la nucleación de los agregados primarios de  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  y el crecimiento de estos núcleos constituyen la ruta para formar partículas de  $\text{CeO}_2$  cristalinas (Lin et al., 2012; Pérez-Jiménez et al., 2024).

Las señales de difracción del  $\text{CeO}_2$  en los patrones XRD son de baja intensidad, porque la cantidad de partículas en la muestra analizada no fue suficiente para obtener más cuentas. Por lo tanto, se adquirieron patrones de difracción de área selecta (SAED) de las telas con 1 %, 3 % y 5 % de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

La Figura 35a-c presenta los patrones SAED de las muestras analizadas, donde los anillos continuos evidenciaron que las partículas son policristalinas. El patrón de la tela con 1 % CeNit presentó dos anillos que indexaron con los planos (1 1 1) y (2 2 0) de la estructura cúbica del  $\text{CeO}_2$ . La imagen del área donde se adquirió el patrón de difracción (Figura 35d) muestra que en el área analizada había pocas partículas dispersas, además de restos de las fibras del algodón (partículas pegadas a la membrana). La tela con 3 % CeNit se indexó con los planos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) y (4 2 0). Este patrón de difracción presentó anillos continuos y más brillantes que la tela con 1 %. En el área selecta se encontraron más partículas; por lo tanto, se identificaron la mayoría de los planos de difracción del  $\text{CeO}_2$ . El patrón de difracción de la tela con 5 % CeNit se indexó similar a la tela con 3 %; adicionalmente, se identificó el anillo que indexa con el plano (2 0 0). Este plano cristalino no se distinguió en los patrones de difracción de rayos X porque su intensidad se solapó con una de las reflexiones de la celulosa. Por otra parte, la imagen del área selecta mostró que había mayor presencia de partículas aglomeradas en la zona de adquisición. Estos patrones de difracción confirmaron que, así como aumentó el contenido de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el proceso de inmovilización también aumentó la cantidad de partículas de  $\text{CeO}_2$  que se formaron en la tela y que tendieron a aglomerarse.

**Figura 35**

(a-c) Patrones de difracción, y (d-e) área selecta de partículas de  $\text{CeO}_2$  inmovilizadas in situ en telas de algodón

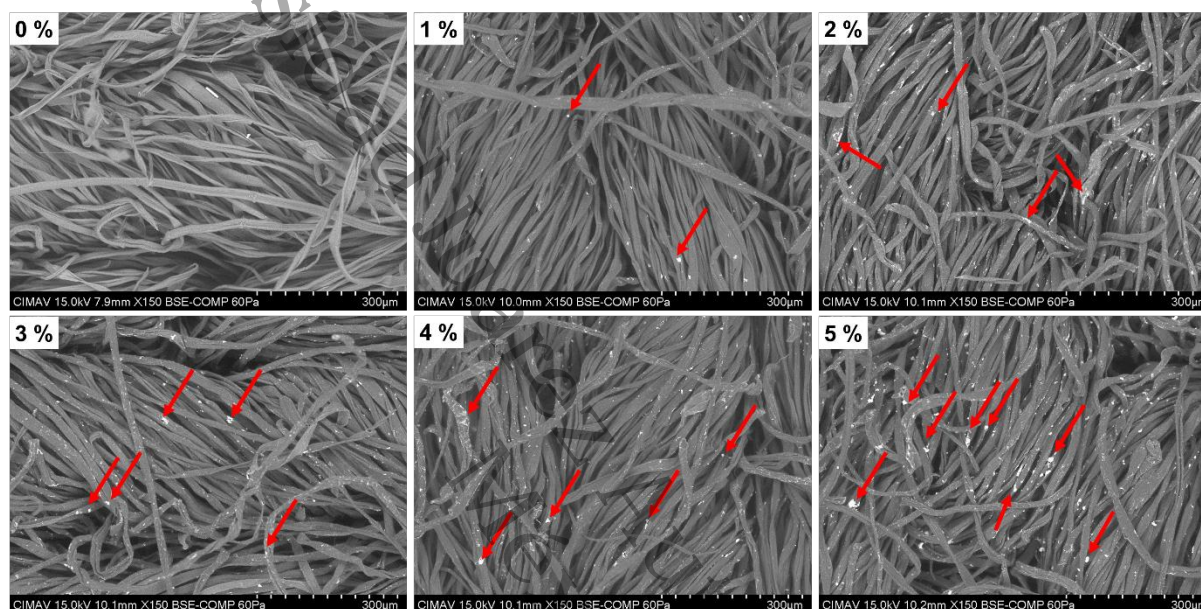


**Análisis Morfológico de Partículas de  $\text{CeO}_2$  Inmovilizadas In Situ en Telas de Algodón.** La morfología de las telas de algodón y de las partículas en la superficie se estudió por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías se tomaron a 150 aumentos y voltaje de operación de 15 kV, la barra de la escala representa 300  $\mu\text{m}$ . La Figura 36 presenta imágenes de la tela sin partículas, así como de las fibras con  $\text{CeO}_2$  inmovilizado a partir de 1-5 % de  $\text{CeNit}$ . La tela sin partículas solo presentó fibrillas de celulosa de superficie suave sin impurezas de otra naturaleza. Por otra parte, en las telas con  $\text{CeO}_2$  inmovilizado se identificaron partículas aglomeradas de tamaños entre 7  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$ . La tendencia de los óxidos metálicos a formar aglomerados es producto de los enlaces de hidrógeno entre las terminaciones OH de las cadenas de la celulosa que actúan como puente para formar agregados entre las partículas de  $\text{CeO}_2$  (Šarić & Despotović, 2023). La cantidad de partículas que se depositó en las fibrillas aumentó conforme incrementó el porcentaje de nitrato de cerio utilizado, esto indicó que a mayor cantidad de sal precursora se formó más  $\text{CeO}_2$ . Sin embargo, al aumentar la cantidad de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  los aglomerados fueron más grandes. Además, se

observó la afinidad del óxido metálico a depositarse principalmente en las orillas de las fibrillas de celulosa y en menor proporción en el centro.

### Figura 36

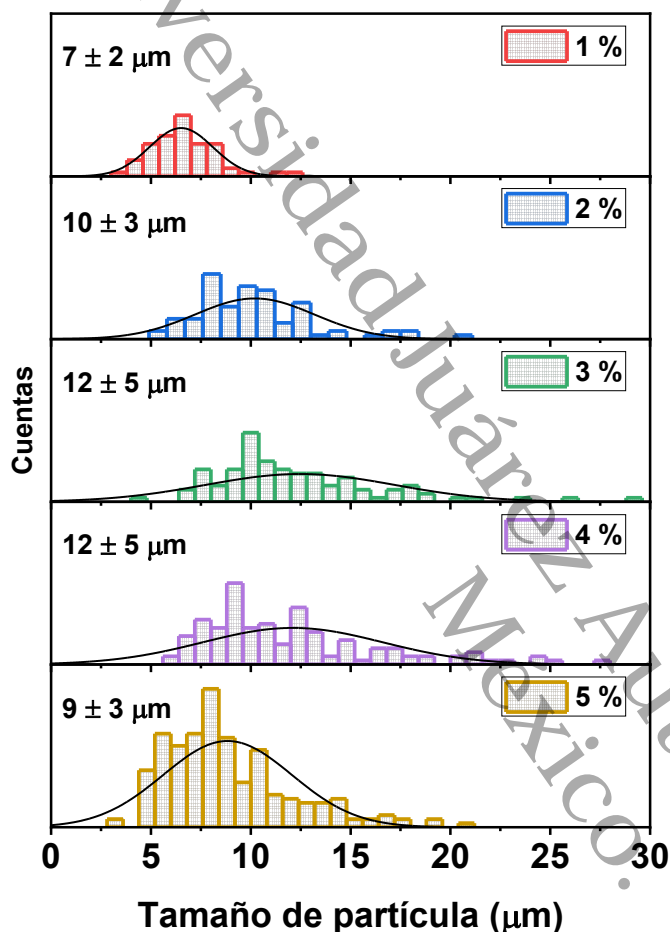
Imágenes SEM de telas de algodón con partículas de  $CeO_2$  inmobilizadas in situ, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). Las flechas rojas señalan el  $CeO_2$  aglomerado



La Figura 37 presenta la distribución de tamaño de partícula de  $CeO_2$  inmobilizado en telas de algodón. Se observan cinco graficas que corresponden a 1 %, 2 %, 3 %, 4 % y 5 % de nitrato de cerio agregado en el proceso de inmobilización. El eje de las abscisas representa el tamaño de los cúmulos de partículas en  $\mu m$ , además se señala el promedio  $\pm$  la desviación estándar. El tamaño de los cúmulos mostró variaciones entre 7  $\mu m$  y 12  $\mu m$  y no se observó un comportamiento directo o indirecto a la cantidad de nitrato de cerio agregado.

**Figura 37**

Distribución del tamaño de partícula de  $\text{CeO}_2$  inmovilizado in situ en telas de algodón, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %)

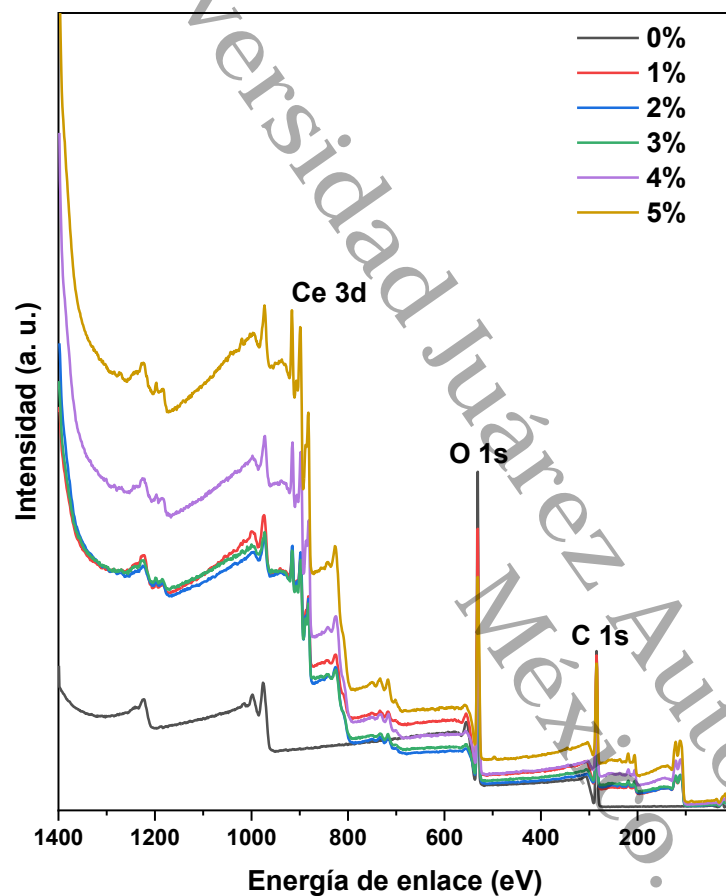


#### **Composición Química en la Superficie de Telas de Algodón con $\text{CeO}_2$**

**Inmovilizado In Situ, determinada por XPS y EDS.** Para determinar la interacción de las partículas con el sustrato de algodón se realizó espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La Figura 38 corresponde al espectro general de todas las telas de algodón analizadas. La gráfica de la muestra 0 % solo presentó las señales del C 1s y el O 1s, propios de la celulosa. Las muestras 1-5 % presentaron además el borde de absorción del Ce 3d, que indicó la presencia de este elemento, la intensidad de este borde aumentó para los porcentajes mayores de nitrato de cerio.

**Figura 38**

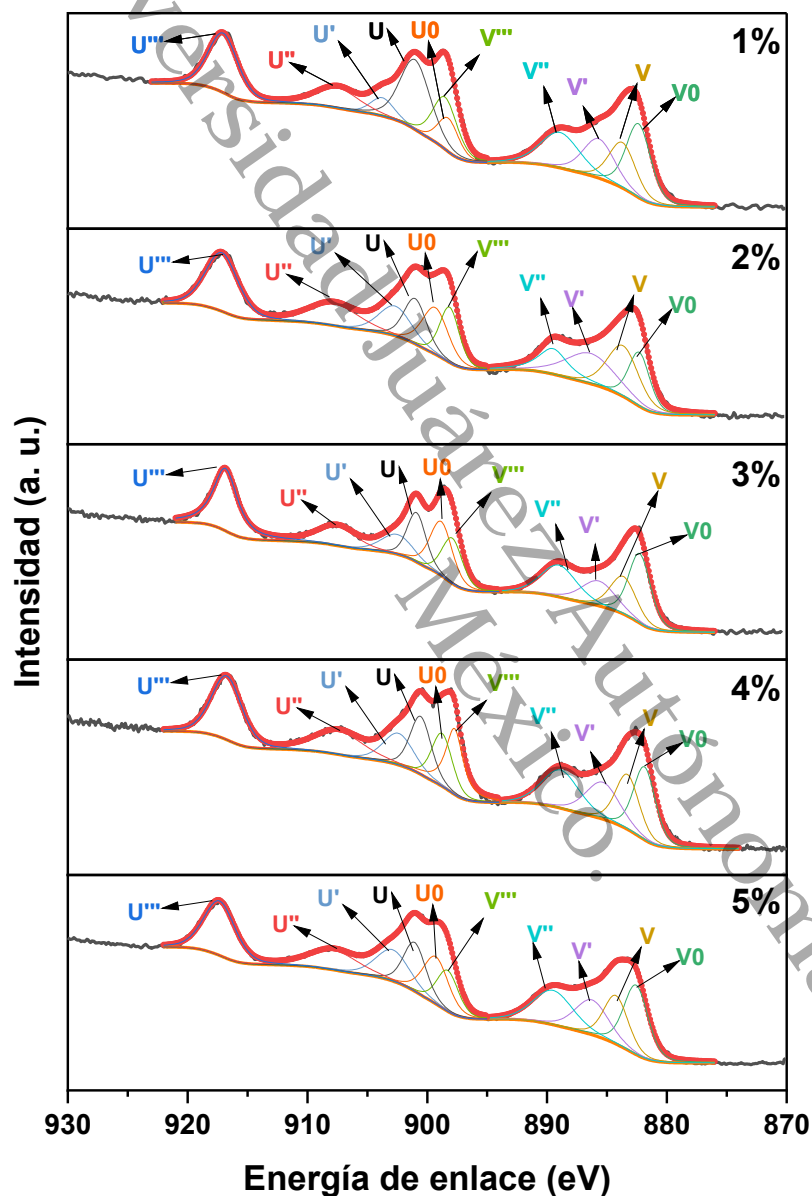
*Espectro general XPS de telas de algodón con partículas de CeO<sub>2</sub> inmovilizadas, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %)*



Se conoce que la concentración de Ce<sup>3+</sup> en la superficie del CeO<sub>2</sub> aumenta cuando el tamaño de las partículas disminuye. Por lo tanto, se esperaba que ambos estados de valencia coexistieran debido al tamaño pequeño de las partículas entre 3 nm y 6 nm. Para determinar si la cantidad de nitrato de cerio tuvo influencia sobre la concentración de Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, se analizaron los espectros de alta resolución. El espectro XPS Ce 3d de la Figura 39 se descompuso en diez señales que corresponden a los multipletes spin orbita Ce 3d<sub>3/2</sub> y Ce 3d<sub>5/2</sub>.

Figura 39

Espectro XPS de alta resolución del Ce 3d en telas de algodón con partículas de CeO<sub>2</sub> inmovilizadas, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %)



Las señales V0, V', U0 y U' evidenciaron la presencia de Ce<sup>3+</sup>; a su vez, las señales V, V'', V''', U, U'' y U'''' corresponden al Ce<sup>4+</sup>. La concentración de ambos estados de oxidación se obtuvo de las ecuaciones 10 y 11 (Z. Chen et al., 2017). De acuerdo con el cálculo, la concentración Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> (Tabla 4) fue diferente para el mínimo y el máximo porcentaje de CeNit. Aunque el procedimiento de inmovilización no involucró tratamiento térmico o dopantes

que alteraran la concentración de los estados de valencia, el hecho de incrementar la cantidad de CeNit favoreció la presencia de defectos como vacantes de oxígeno que estabilizaron el  $Ce^{3+}$ . El corrimiento de algunos picos fue menor, y sugiere cambios en el entorno químico que rodea a las partículas, por efecto del incremento del nitrato de cerio y la interacción de este con la matriz de celulosa.

La concentración de cerio en las telas funcionalizadas se determinó a partir del espectro general. Los datos de la Tabla 4 indican que existe mayor concentración de cerio en la tela con 5 % CeNit. Además, se presenta el porcentaje en peso y atómico determinado por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). La cantidad de cada elemento conservó la tendencia de incrementar, las diferencias se debieron a la distribución heterogénea de las partículas en la tela y a las zonas de donde se cuantificó.

$$[Ce^{3+}] = \frac{U0 + U' + V0 + V'}{(U + U'' + U''' + V + V'' + V''') + (U0 + U' + V0 + V')} \quad (10)$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{U + U'' + U''' + V + V'' + V'''}{(U + U'' + U''' + V + V'' + V''') + (U0 + U' + V0 + V')} \quad (11)$$

**Tabla 4**

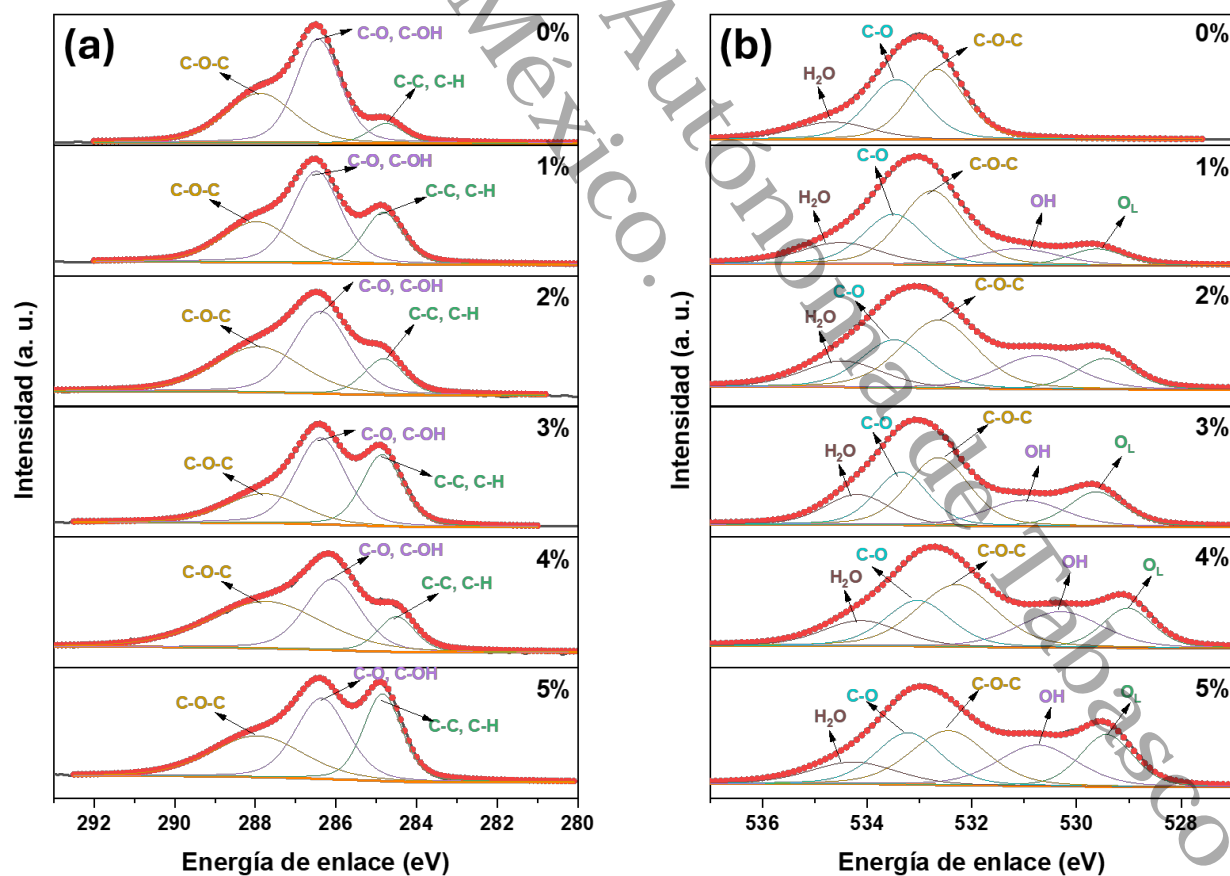
*Cuantificación por XPS y EDS, de elementos presentes en las telas de algodón con partículas de  $CeO_2$  inmovilizadas, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %).*

CeNit (%)	XPS			Ce <sup>3+</sup> (%)	EDS					
	Contenido elemental (At %)				Contenido elemental (At %)			Contenido elemental (Wt %)		
	Ce	O	C		Ce	O	C	Ce	O	C
0	-	42.10	57.9	-	-	42.5	57.5	-	49.6	50.4
1	2.50	41.00	56.5	33	0.1	38.1	61.8	1.5	44.4	54.1
2	5.75	44.38	49.87	39	0.8	35.8	63.4	7.4	39.8	52.9
3	4.58	39.95	55.47	39	0.6	36.8	62.6	5.9	41.3	52.7
4	6.95	44.63	48.42	39	2.0	35.0	63.0	17.2	35.2	47.6
5	7.00	43.0	50.00	42	4.6	31.8	63.6	33.8	26.5	39.8

La interacción del óxido de cerio con la matriz de algodón se interpretó a través de los cambios en la señal del C 1s. La interacción principal se propuso en los grupos hidroxilo de la glucopiranosas, que tiene tres grupos OH en el C2, C3 y C6. Los tres grupos están disponibles; sin embargo, el C6-OH es el más reactivo y el C3-OH el menos reactivo debido al efecto estérico y los enlaces de hidrogeno intramoleculares que forma. Los espectros de alta resolución para el C 1s se presentan en la Figura 40a. El espectro de la tela sin partículas se deconvolucionó en tres señales, la primera en 284.7 eV asignada a enlaces C-C y C-H; la segunda en 286.4 eV corresponde a enlaces C-O y C-OH; por su parte la señal en 287.8 eV proviene de enlaces C-O-C. El nitrato de cerio agregado en la tela provocó cambios en la intensidad de los picos; por ejemplo, la intensidad de la especie C-C aumentó por efecto de la presencia del CeO<sub>2</sub>. En contraste el pico C-OH disminuyó, lo que sugiere la posible interacción de las partículas en las terminaciones OH de la glucopiranosas.

**Figura 40**

*Espectro XPS de alta resolución de telas de algodón con partículas de CeO<sub>2</sub> inmovilizadas in situ, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). (a) C 1s. (b) O 1s*



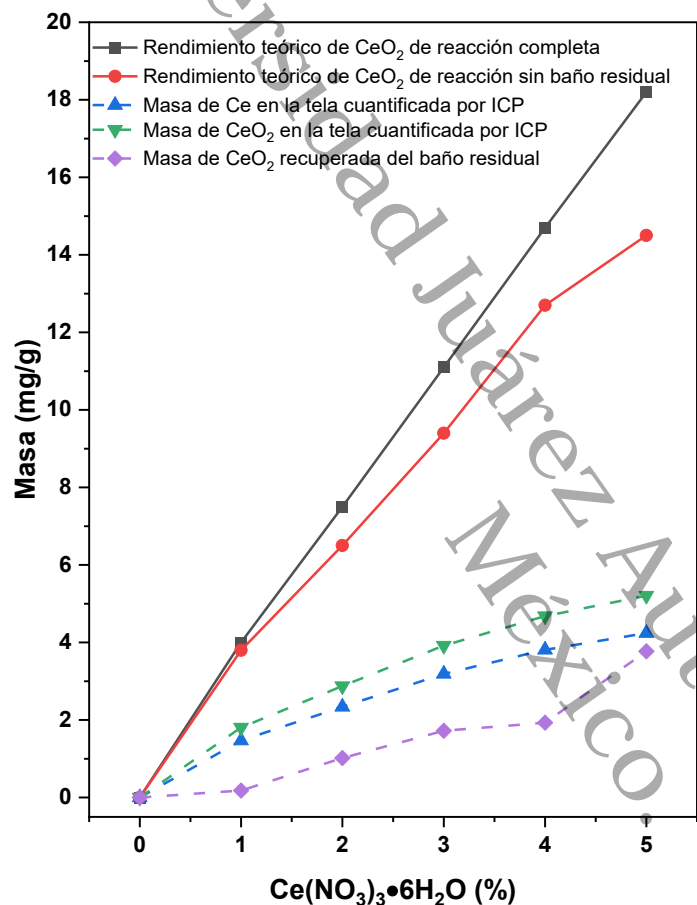
La Figura 40b corresponde al espectro de alta resolución del O 1s. El espectro de la tela sin partículas se descompuso en tres señales, la primera en 532.3 eV proviene de enlaces C-O-C; es decir, los enlaces glicosídicos que unen las moléculas de glucopiranosas. Otra señal en 533.6 eV corresponde a enlaces C-O, y la señal en 534.9 eV es oxígeno adsorbido de las especies hidroxilo y agua. Los espectros de las telas con CeO<sub>2</sub> inmovilizado presentaron dos señales adicionales en energías menores, esto confirmó la presencia del óxido metálico de CeO<sub>2</sub>. La señal en 529 eV corresponde al oxígeno de la red cristalina, y la señal en 530.9 eV son especies de hidróxido de cerio (da Silva et al., 2023). La intensidad de ambas señales incrementó con el aumento del porcentaje de nitrato de cerio porque la cantidad de partículas formadas en la tela fue mayor.

**Cuantificación de CeO<sub>2</sub> Inmovilizado In Situ en Telas de Algodón.** La cuantificación de elementos por ICP-OES ofrece datos con mayor estadística en comparación con los de XPS y EDS. Por lo tanto, se realizó la cuantificación del cerio por esta técnica para determinar la cantidad de CeO<sub>2</sub> por gramo de tela. La Figura 41 presenta la cantidad de cerio y óxido de cerio por gramo de tela, teórica y experimental. El eje de las abscisas corresponde a la cantidad de CeNit agregado en el proceso de inmovilización, y el eje de las ordenadas indica la masa de cerio, así como de CeO<sub>2</sub> en mg/g de tela para cada uno de los porcentajes de sal precursora. Los resultados indicaron que la masa del CeO<sub>2</sub> formado *in situ* en la tela fue mayor para los porcentajes máximos de nitrato de cerio agregado.

En secciones anteriores se presentó el rendimiento teórico de la reacción de síntesis de CeO<sub>2</sub>. Los datos se calcularon bajo la premisa de que la reacción fue completa y todas las partículas se formaron en la superficie de la tela. Sin embargo, de manera experimental un remanente de las partículas se recuperó del baño de agotamiento. La masa de las partículas del baño residual se midió y se presenta con línea discontinua color violeta en la Figura 41. De manera similar al rendimiento teórico de la reacción (línea continua color gris), las partículas recuperadas tuvieron un comportamiento ascendente, el porcentaje remanente fue entre el 4 % y el 20 %. Como se conocía la masa de las partículas del baño de agotamiento, fue posible inferir la cantidad teórica de partículas de CeO<sub>2</sub> en la tela, estos datos se representan con la línea continua de color rojo de la Figura 41.

**Figura 41**

Comparación cuantitativa de la masa  $\text{CeO}_2$  inmovilizado in situ en telas de algodón, a partir de diferentes cantidades de sal precursora de cerio (0-5 %). Los datos corresponden a cálculos teóricos y experimentales, determinados por ICP-OES



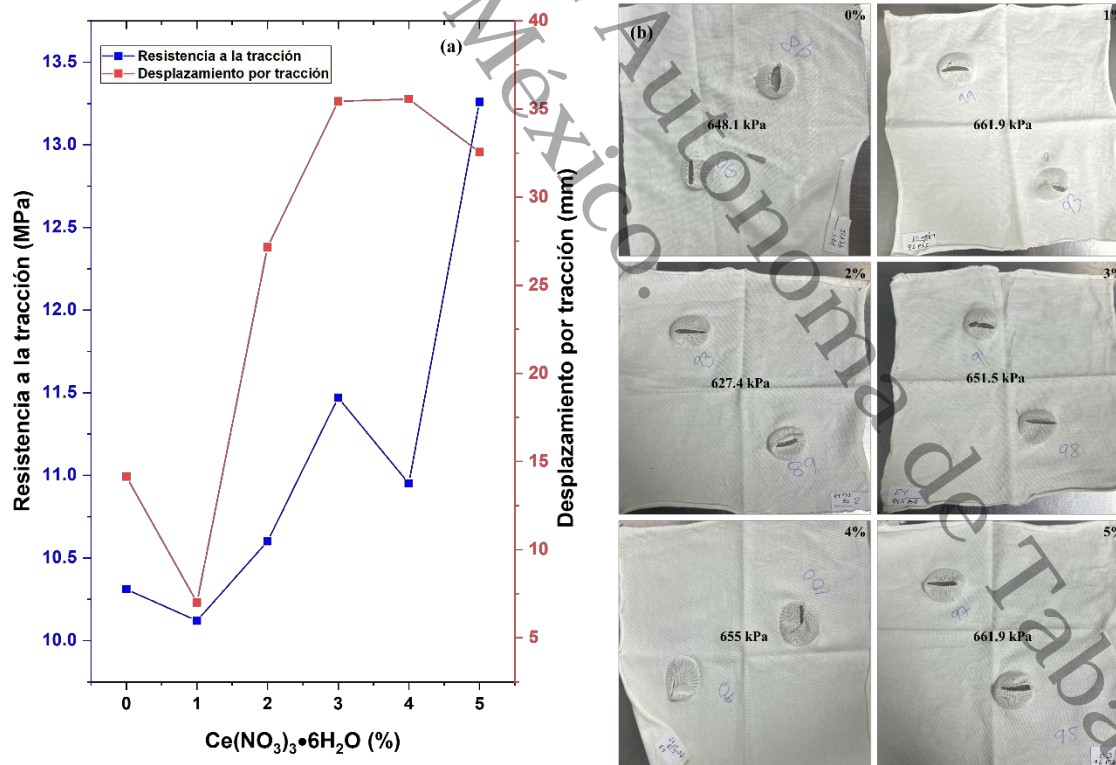
Para validar los datos teóricos, se determinó por ICP-OES la cantidad de cerio presente en un gramo de tela con partículas inmovilizadas. Los datos se presentan con línea discontinua color azul en la Figura 41. Se conoce que en el  $\text{CeO}_2$  el ~81 % corresponde al cerio; por lo tanto, a partir de los datos de ICP-OES se determinó la cantidad de partículas de  $\text{CeO}_2$  por gramo de tela. La línea discontinua color verde de la Figura 41 presenta la masa de  $\text{CeO}_2$  experimental. Aunque el comportamiento ascendente fue similar al calculado de manera teórica, la diferencia se debe a que la distribución de las partículas en la tela no fue homogénea. Por lo tanto, se infirió que en algunas zonas se acumuló mayor cantidad de  $\text{CeO}_2$ . Estos resultados conservaron la tendencia determinada por XPS y EDS donde se cuantificó mayor cantidad de cerio en las telas con mayor porcentaje de CeNit.

### Propiedades Mecánicas de Telas de Algodón con Partículas de $\text{CeO}_2$

**Inmovilizadas In Situ.** Inmovilizar nanopartículas de óxidos metálicos en telas de algodón influye significativamente en sus propiedades mecánicas. La resistencia a la tracción, la capacidad de elongación, así como la resistencia al estallido son algunas de las propiedades que se afectan positiva o negativamente por efecto de la cantidad de partículas y la uniformidad con que estas se dispersan en el tejido. La Figura 42a presenta el comportamiento mecánico de las telas con partículas inmovilizadas; en el eje de las abscisas se presenta el contenido de  $\text{CeNit}$  agregado, en el eje izquierdo de las ordenadas la resistencia a la tracción en MPa, y del lado derecho el desplazamiento por tracción en mm. Por su parte, la Figura 42b ilustra imágenes del ensayo de resistencia al estallido, éste se llevó a cabo en dos puntos de la muestra estudiada y el promedio se presenta en KPa.

**Figura 42**

(a) Resistencia a la tracción y desplazamiento por tracción de telas con  $\text{CeO}_2$  inmovilizado in situ. (b) Imágenes de telas con  $\text{CeO}_2$  inmovilizado, rotas después del ensayo de resistencia al estallido



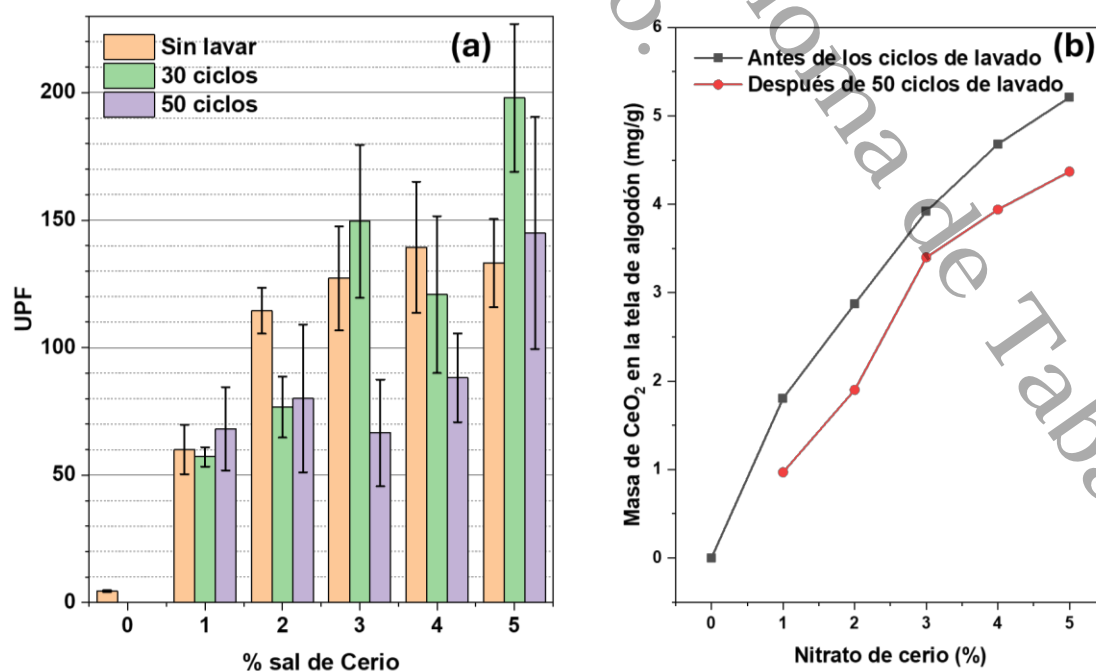
Las telas con partículas presentaron mayor resistencia a la tracción por efecto del incremento de la sal precursora de cerio. Esto ocurrió porque el  $\text{CeO}_2$  reforzó el tejido a través de la interacción entre el metal y los grupos orgánicos de la celulosa (Attia et al., 2022).

Asimismo, el desplazamiento por tracción incrementó por la presencia de las partículas. Para el máximo porcentaje de CeNit el valor disminuyó ya que el exceso de partículas distorsionó la matriz de celulosa y provocó que el tejido fuera menos elástico (Hassan et al., 2022). Por otra parte, la resistencia al estallido es otra manera de determinar la cantidad de fuerza necesaria para romper una tela. Esta propiedad depende de características intrínsecas de la fibra como la tenacidad, el número de hilos, el patrón de tejido, la densidad, entre otros. La Figura 42b presenta las imágenes de las telas rotas después de la prueba de resistencia al estallido, la cantidad de fuerza necesaria para romper el tejido aumentó en las telas con partículas. Esto indicó que el  $\text{CeO}_2$  las hace más durables y resistentes. No se observó un patrón de comportamiento porque la distribución del  $\text{CeO}_2$  en la tela no fue homogénea.

**Factor de Protección UV y Resistencia a Ciclos de Lavado de Telas de Algodón con  $\text{CeO}_2$  Inmovilizado In Situ.** Se determinó el factor de protección UV para comprobar la capacidad de protección de las telas con  $\text{CeO}_2$  inmovilizado. La Figura 43 presenta en el eje de las abscisas los diferentes porcentajes de sal precursora de cerio, y en el eje de las ordenadas los valores de UPF para las telas sin lavar, así como después de 30 y 50 ciclos de lavado. Además, se expone la cuantificación por ICP-OES del  $\text{CeO}_2$  después de 50 lavadas.

**Figura 43**

(a) Factor de protección UV en telas de algodón con partículas de  $\text{CeO}_2$  inmovilizadas In Situ.  
 (b) Cantidad de  $\text{CeO}_2$  por gramo de tela antes y después de 50 lavadas cuantificado por ICP-OES



La Figura 43a reveló que la tela de algodón tuvo un UPF de 4.5, esto indicó que alrededor del 20 % de la radiación solar atraviesa el tejido. Al agregar 1 % de CeNit el valor del UPF aumentó por encima de 50, y en las telas con 2 %, 3 % y 5 % fue superior a 100. La norma AS/NZS 4399:1996 clasifica el UPF en tres categorías: buena protección (15-24); muy buena protección (25-39); y protección excelente (40-50, 50+). Estos resultados indicaron que la tela con 1 % presentó excelente protección UV, lo que significa que una pequeña cantidad de  $\text{CeO}_2$  tuvo un efecto importante en la capacidad de protección. Esto ocurrió por los electrones de valencia presentes en la capa 4f del  $\text{CeO}_2$  donde existe alta transición electrónica lo que lo vuelve más sensible a la luz, especialmente a la UV (Z. Li et al., 2024).

El desarrollo de textiles funcionales requiere que su funcionalidad se conserve a través del tiempo y el desgaste de la prenda. Por lo tanto, las muestras se sometieron a distintos ciclos de lavado para identificar cómo afectó este procedimiento el factor de protección de las telas. Los valores de UPF medidos después de 30 y 50 ciclos de lavado se exponen en la Figura 43a. Los resultados demostraron que el UPF disminuyó después de los ciclos de lavado; sin embargo, la capacidad del  $\text{CeO}_2$  de absorber la radiación permitió conservar el nivel de excelente protección UV (UPF 50+). La disminución del UPF indicó que las partículas se desprendieron por efecto de las lavadas.

Para determinar la cantidad de  $\text{CeO}_2$  remanente después de 50 ciclos de lavado, las telas se analizaron por ICP-OES. En la Figura 43b se graficó la cantidad de  $\text{CeO}_2$  (mg) por gramo de tela (eje de las ordenadas), para cada porcentaje de sal precursora de cerio señalado en el eje de las abscisas. La curva color gris representa los datos para la tela sin lavar, la de color rojo para después de 50 ciclos de lavado. De acuerdo con los resultados, más del 50 % de  $\text{CeO}_2$  permaneció en el sustrato después de los ciclos de lavado. Esto indicó que la interacción de las partículas con la tela no solo fue física sino química (Eremenko et al., 2016; Montes-Hernandez et al., 2021). Esto permitió su anclaje a la matriz de celulosa para evitar el desprendimiento, conservar su propiedad de protección UV y disminuir la lixiviación de partículas nanométricas al medio ambiente.

## Conclusiones y Recomendaciones

### Conclusiones

Este trabajo se enfocó en resolver la desventaja de aplicación práctica que presentan las NPs de CeO<sub>2</sub> en forma de polvo. Las cuales poseen capacidad antibacteriana y de protección UV, y tiene potencial de utilizarse en empaques de alimentos y en prendas de vestir. La hipótesis inicial planteó que inmovilizar las NPs en sustratos de quitosano y algodón permitiría la interacción química entre ambas especies. Por lo tanto, se liberaría menor cantidad de elementos químicos, lo que prolongaría sus propiedades en el tiempo y contribuiría con reducir la emisión de nanomateriales al medio ambiente.

Para ello, se sintetizaron por el método de precipitación NPs de CeO<sub>2</sub> con diferentes cantidades de impurezas de Ag y Cu (1% 3% y 5%). Primero, se analizó la influencia del pH de síntesis en la carga superficial de las NPs, y se encontró que fue positiva e independiente del pH, debido a los restos de PVP adheridos en la superficie. Respecto a la influencia de las impurezas, se estableció que a mayor contenido el tamaño de las NPs fue menor (~6.5 nm), y la aglomeración aumentó. La impureza de Ag formó una segunda fase con partículas de ~30 nm. Por su parte, el Cu se disolvió de manera homogénea en la red cristalina del CeO<sub>2</sub>. La evaluación antibacteriana permitió concluir que 5 % de impurezas presentan actividad antibacteriana mejorada. La Ag ejerció 99.999 % y 90 % de reducción de *P. aeruginosa* y *S. Aureus*, respectivamente. Asimismo, el Cu redujo estas cepas solo 56 % y 48 %, respectivamente. En este sentido, se concluyó que las NPs con 5 % de impurezas eran adecuadas para inmovilizarse en los sustratos de quitosano.

Por otra parte, el método de molde fue adecuado para obtener películas de quitosano con NPs inmovilizadas. Asimismo, modificar la técnica de dispersión de las NPs (método MU y MH) influyó en las propiedades fisicoquímicas de las películas. Se encontró que los sustratos MU presentaron mayor tenacidad que los MH. Además, las NPs se distribuyeron de manera homogénea por la técnica MU. Por la técnica MH quedaron expuestas en la superficie y la rugosidad fue mayor (~3 nm). El espesor varió entre 10 μm y 30 μm por la diferencia en la distribución de las NPs. Además, se comprobó que el método MU permitió mayor interacción química entre las NPs y el sustrato. La cuantificación de elementos por ICP-OES indicó que se liberaron menos metales de las NPs inmovilizadas que de los polvos (~81 % menos de Ce). En tanto que la actividad antibacteriana de las NPs con impureza de Cu inmovilizadas aumentó >34 % para ambas cepas.

De la inmovilización de CeO<sub>2</sub> en telas de algodón se concluyó lo siguiente. El método de agotamiento fue adecuado para inmovilizar *in situ* CeO<sub>2</sub> cristalino de tamaño ~3-6 nm en telas

de algodón. Además, la cantidad de sal precursora no influyó en el tamaño o la morfología de las partículas, pero sí incrementó su aglomeración. Existió una interacción química en los grupos OH que mantuvo ancladas las NPs y evitó su desprendimiento. El factor de protección solar UPF varió entre 50 y 130 con tendencia a aumentar a medida que se incrementó la cantidad de sal precursora de cerio. Esto indicó que las telas presentaron excelente foto protección que se mantuvo después de 50 ciclos de lavado. El desprendimiento de las NPs fue menor al 50 % después de los ciclos de lavado.

Estos hallazgos, permitieron concluir de manera general que, inmovilizar NPs base  $\text{CeO}_2$  en sustratos de quitosano y algodón, propició una interacción química tal que disminuyó su desprendimiento. Lo que confirmó su potencial de aplicarse como materia prima de empaques antimicrobianos y prendas de vestir con propiedades durables en el tiempo.

### **Recomendaciones**

Este trabajo de investigación se enfocó en estudiar la ruta para inmovilizar NPs base  $\text{CeO}_2$  en quitosano. Se concluyó que los métodos empleados fueron adecuados para disminuir la lixiviación de especie metálicas. Sin embargo, para evaluar a fondo su factibilidad como materia prima de empaques antimicrobianos, se sugiere estudiar su biodegradabilidad, su permeabilidad, así como evaluar *in vivo* su capacidad de inhibir el crecimiento de microorganismos en alimentos.

Respecto a las telas con NPs inmovilizadas. Se sugiere evaluar su capacidad antibacteriana para conferirle una aplicación en otras áreas. Por otro lado, se deben estudiar las modificaciones en el proceso de inmovilización, que propicien la distribución homogénea de las NPs en la superficie de la tela

## Referencias

- AATCC-183. (2020). <https://members.aatcc.org/store/tm183/579/>
- Abbona, F., & Aquilano, D. (2010). Morphology of Crystals Grown from Solutions. In *Springer Handbook of Crystal Growth* (pp. 53–92). Springer, Berlin, Heidelberg.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_3)
- Abd El-Kader, M. F. H., Elabbasy, M. T., Ahmed, M. K., & Menazea, A. A. (2021). Structural, morphological features, and antibacterial behavior of PVA/PVP polymeric blends doped with silver nanoparticles via pulsed laser ablation. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 291–300. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.04.055>
- Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102597>
- Adeleye, A. S., Pokhrel, S., Mädler, L., & Keller, A. A. (2018). Influence of nanoparticle doping on the colloidal stability and toxicity of copper oxide nanoparticles in synthetic and natural waters. *Water Research*, 132, 12–22. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.12.069>
- Ahmad, A. A., & Sarbon, N. M. (2021). A comparative study: Physical, mechanical and antibacterial properties of bio-composite gelatin films as influenced by chitosan and zinc oxide nanoparticles incorporation. *Food Bioscience*, 43, 101250.  
<https://doi.org/10.1016/J.FBIO.2021.101250>
- Ahmad, H. A., Saiden, N. M., Saion, E., Azis, R. S., Mamat, M. S., & Hashim, M. (2017). Effect of PVP as a capping agent in single reaction synthesis of nanocomposite soft/hard ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 219–222.  
<https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2016.12.047>
- Alabresm, A., Decho, A. W., & Lead, J. (2021). A novel method to estimate cellular internalization of nanoparticles into gram-negative bacteria: Non-lytic removal of outer membrane and cell wall. *NanoImpact*, 21, 100283.  
<https://doi.org/10.1016/J.IMPACT.2020.100283>
- Almeida, L., & Ramos, D. (2017). Health and safety concerns of textiles with nanomaterials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254(10), 102002.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/10/102002>
- Amiri, P., Behin, J., & Ghanbariebad, S. (2023). Degradation of polyvinylpyrrolidone-coated iron oxide nanoparticles through ozonation: Steric to electrosteric repulsion and electrostatic

- interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 675, 131995. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.131995>
- André, R. F., Rouse, G., Sassoie, C., Avdeev, M., Lassalle-Kaiser, B., Baptiste, B., & Carencio, S. (2023). From Ce(OH)<sub>3</sub> to Nanoscaled CeO<sub>2</sub>: Identification and Crystal Structure of a Cerium Oxyhydroxide Intermediate Phase. *Chemistry of Materials*, 35(13), 5040–5048. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00486>
- Aponte, Á. G., Ramírez, M. A. L., Mora, Y. C., Marín, J. F. S., Sierra, R. B., Aponte, Á. G., Ramírez, M. A. L., Mora, Y. C., Marín, J. F. S., & Sierra, R. B. (2020). Cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions. *AIMS Materials Science* 2020 4:468, 7(4), 468–485. <https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2020.4.468>
- Ardebilchi Marand, S., Almasi, H., & Ardebilchi Marand, N. (2021). Chitosan-based nanocomposite films incorporated with NiO nanoparticles: Physicochemical, photocatalytic and antimicrobial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 190, 667–678. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.09.024>
- ASTM. (2017). *Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements D 5946-17*. <https://doi.org/10.1520/D5946-17>
- ASTM. (2023). *Test Method for Bursting Strength of Textile Fabrics Diaphragm Bursting Strength Tester Method D3786/D3786M-18*. ASTM International. [https://doi.org/10.1520/D3786\\_D3786M-18R23](https://doi.org/10.1520/D3786_D3786M-18R23)
- ASTM E2149-2. (2020). *Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions*. <https://www.astm.org/e2149-20.html>
- Attia, R. M., Yousif, N. M., & Zohdy, M. H. (2022). Electrical conductivity and mechanical properties of conductive cotton fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, 51(2), 3149S-3175S. <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/1528083720984099>
- Bogatyrev, V. M., Borisenko, N. V., & Pokrovskii, V. A. (2001). Thermal degradation of polyvinylpyrrolidone on the surface of pyrogenic silica. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(5), 839–844. <https://doi.org/10.1023/A:1012717723082>
- Boistelle, R. (1982). Impurity Effects in Crystal Growth from Solution. In *Interfacial Aspects of Phase Transformations*. (eds) Interfacial Aspects of Phase Transformations. NATO Advanced Study Institutes Series, vol 87. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-7870-6\\_24](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7870-6_24)

- Chang, W., Liu, F., Sharif, H. R., Huang, Z., Goff, H. D., & Zhong, F. (2019). Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat. *Food Hydrocolloids*, *90*, 50–61. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2018.09.026>
- Chen, G. H., Wang, F. Y., Mao, C. F., & Yang, C. H. (2007). Studies of chitosan. I. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, *105*(3), 1086–1092. <https://doi.org/10.1002/APP.26257>
- Chen, G., Xu, C., Song, X., Zhao, W., Ding, Y., & Sun, S. (2008). Interface reaction route to two different kinds of CeO<sub>2</sub> nanotubes. *Inorganic Chemistry*, *47*(2), 723–728. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic701867f>
- Chen, Z., Kronawitter, C. X., Yang, X., Yeh, Y. W., Yao, N., & Koel, B. E. (2017). The promoting effect of tetravalent cerium on the oxygen evolution activity of copper oxide catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(47), 31545–31552. <https://doi.org/10.1039/C7CP05248K>
- Cunliffe, A. J., Askew, P. D., Stephan, I., Iredale, G., Cosemans, P., Simmons, L. M., Verran, J., & Redfern, J. (2021). How do we determine the efficacy of an antibacterial surface? A review of standardised antibacterial material testing methods. *Antibiotics*, *10*(9). <https://doi.org/10.3390/antibiotics10091069>
- da Silva, D. J., Ferreira, R. R., da S. Ferreira, G., Barbosa, R. F. S., Marciano, J. S., Camani, P. H., Souza, A. G., & Rosa, D. S. (2023). Multifunctional cotton fabrics with novel antibacterial coatings based on chitosan nanocapsules and polyacrylate. *Journal of Coatings Technology and Research*, *20*(5), 1541–1555. <https://doi.org/10.1007/S11998-023-00761-Y>
- Dai, W., Zhou, L., Gu, S., Wang, W., Xu, Z., Zhou, X., & Ding, Y. (2022). Preparation and characterization of chitosan films incorporating epigallocatechin gallate: Microstructure, physicochemical, and bioactive properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *211*, 729–740. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.04.226>
- Dara, P. K., Mahadevan, R., Digita, P. A., Visnuvinayagam, S., Kumar, L. R. G., Mathew, S., Ravishankar, C. N., & Anandan, R. (2020). Synthesis and biochemical characterization of silver nanoparticles grafted chitosan (Chi-Ag-NPs): in vitro studies on antioxidant and antibacterial applications. *SN Applied Sciences*, *2*(4), 1–12. <https://doi.org/10.1007/S42452-020-2261-Y>
- Diana Sangeetha, R. S., Shanmugam, M., Venda, I., Collins Arun Prakash, V., Daries Bella, R. S., & Hiran Kumar, G. (2021). Development of PVP thin films with PABA and PPA as novel

- polymer electrolytes. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1802–1809.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.07.447>
- Ditlopo, N., Sintwa, N., Khamlich, S., Manikandan, E., Gnanasekaran, K., Henini, M., Gibaud, A., Krief, A., & Maaza, M. (2022). From Khoi-San indigenous knowledge to bioengineered CeO<sub>2</sub> nanocrystals to exceptional UV-blocking green nanocosmetics. *Scientific Reports*, 12(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/S41598-022-06828-X>
- Ducka, A., Błaszczak, P., Zając, M., Mizera, A., d'Acapito, F., & Bochentyn, B. (2024). Limited dissolution of transition metals in the nanocrystalline cerium (IV) oxide. *Ceramics International*, 50(23), 50921–50933. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.10.004>
- Eremenko, A. M., Petrik, I. S., Smirnova, N. P., Rudenko, A. V., & Marikvas, Y. S. (2016). Antibacterial and antimycotic activity of cotton fabrics, impregnated with silver and binary silver/copper nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 11(1).  
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1240-0>
- Facchinatto, W. M., Santos, D. M. dos, Fiamingo, A., Bernardes-Filho, R., Campana-Filho, S. P., Azevedo, E. R. de, & Colnago, L. A. (2020). Evaluation of chitosan crystallinity: A high-resolution solid-state NMR spectroscopy approach. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116891. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116891>
- Giles, N. M., Watts, A. B., Giles, G. I., Fry, F. H., Littlechild, J. A., & Jacob, C. (2003). Metal and redox modulation of cysteine protein function. *Chemistry and Biology*, 10(8), 677–693. [https://doi.org/10.1016/S1074-5521\(03\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S1074-5521(03)00174-1)
- Girma, A., Mebratie, G., Mekuye, B., Abera, B., Bekele, T., & Alamnie, G. (2024). Antibacterial Capabilities of Metallic Nanoparticles and Influencing Factors. *Nano Select*, 5(12), e202400049. <https://doi.org/10.1002/NANO.202400049>
- Giubertoni, G., Hilbers, M., Caporaletti, F., Laity, P., Groen, H., Van der Weide, A., Bonn, D., & Woutersen, S. (2023). Hydrogen Bonds under Stress: Strain-Induced Structural Changes in Polyurethane Revealed by Rheological Two-Dimensional Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(4), 940–946. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.2C03109>
- Goodarz Naseri, M., Saion, E., & Khalil Zadeh, N. (2013). The amazing effects and role of PVP on the crystallinity, phase composition and morphology of nickel ferrite nanoparticles prepared by thermal treatment method. *International Nano Letters* 2013 3:1, 3(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-19>

- Güngör, S., & Bakan, B. (2025). Novel synthesized, characterization and in vitro toxicological evaluation of amino acid-based-cerium oxide nanoparticles (CeO<sub>2</sub> NPs). *Drug and Chemical Toxicology*. <https://doi.org/10.1080/01480545.2025.2484461>
- Hassan, M. S., Attia, M. K., & Attia, R. M. (2022). Antimicrobial properties of cotton fabrics coated with silicone rubber/ZnO nanocomposites under the effect of UV irradiation. *Journal of Industrial Textiles*, 52. <https://doi.org/10.1177/15280837221119836>
- Hernández, W. Y., Centeno, M. A., Romero-Sarria, F., & Odriozola, J. A. (2009). Synthesis and Characterization of Ce<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> Mixed Oxides and Their Catalytic Activities for CO Oxidation. *J. Phys. Chem.*, 113, 5629–5635. <https://doi.org/10.1021/jp8092989>
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baro, A. M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 13705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410/349965>
- Ibrahim, A. M. (2021). Fabrication and characterization of CeO<sub>2</sub>-doped glasses and nano-glass-ceramics for UV protection sunglasses. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 127(12), 1–12. <https://doi.org/10.1007/S00339-021-05093-5>
- Impey, R. E., Hawkins, D. A., Sutton, J. M., & Soares da Costa, T. P. (2020). Overcoming Intrinsic and Acquired Resistance Mechanisms Associated with the Cell Wall of Gram-Negative Bacteria. *Antibiotics 2020, Vol. 9, Page 623*, 9(9), 623. <https://doi.org/10.3390/ANTIBIOTICS9090623>
- ISO 105-C06. (2010).
- Jagodzińska, S., Pałys, B., & Wawro, D. (2021). Effect of chitosan film surface structure on the contact angle. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivatives*, 26, 89–100. <https://doi.org/10.15259/PCACD.26.008>
- Jalil, S. N. A., Chen, Y., McConnachie, M., Vaughan, J., & Motuzas, J. (2024). Incorporation of composite metal-PVP derived carbon membranes for the percrystallisation of salt water. *Desalination*, 591, 117878. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2024.117878>
- Jampafuang, Y., Tongta, A., & Waiprib, Y. (2019). Impact of Crystalline Structural Differences Between α- and β-Chitosan on Their Nanoparticle Formation Via Ionic Gelation and Superoxide Radical Scavenging Activities. *Polymers*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/POLYM11122010>
- Janik, W., Ledniowska, K., Nowotarski, M., Kudła, S., Knapczyk-Korczak, J., Stachewicz, U., Nowakowska-Bogdan, E., Sabura, E., Nosal-Kovalenko, H., Turczyn, R., & Dudek, G. (2023). Chitosan-based films with alternative eco-friendly plasticizers: Preparation,

- physicochemical properties and stability. *Carbohydrate Polymers*, 301, 120277.  
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2022.120277>
- Javed, R., Zia, M., Naz, S., Aisida, S. O., Ain, N. ul, & Ao, Q. (2020). Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects. *Journal of Nanobiotechnology*, 18(1), 172.  
<https://doi.org/10.1186/S12951-020-00704-4>
- Joseph, E., & Singhvi, G. (2019). Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: A potential nanocarrier. *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*, 91–116.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816505-8.00007-2>
- Kapil, N., Mayani, S. V., & Gopal Bhattacharyya, K. (2023). Environmental implications of nanoceramic applications. *Results in Chemistry*, 5, 100724.  
<https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2022.100724>
- Khoerunnisa, F., Nurhayati, M., Herlini, H., Adzkie, Q. A. A., Dara, F., Hendrawan, H., Oh, W. Da, & Lim, J. K. (2023). Design and application of chitosan-CuO nanocomposites synthesized via novel hybrid ionic gelation-ultrasonication methods for water disinfection. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103556.  
<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2023.103556>
- Kosmulski, M. (2023). The pH dependent surface charging and points of zero charge. X. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 319, 102973.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2023.102973>
- Kumar, M., Devi, P., & Shivling, V. D. (2017). Thermal stability and electrochemical properties of PVP-protected Ru nanoparticles synthesized at room temperature. *Materials Research Express*, 4(8). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AA7B42>
- Kumari, K., Aljawfi, R. N., Chawla, A. K., Kumar, R., Alvi, P. A., Alshoaibi, A., Viji, A., Ahmed, F., Abu-samak, M., & Kumar, S. (2020). Engineering the optical properties of Cu doped CeO<sub>2</sub> NCs for application in white LED. *Ceramics International*, 46(6), 7482–7488. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.246>
- León-Gutiérrez, M. A., García-Peniche, C., Loza-Jalil, S., Serrano-Cuevas, L., Romero-Gutiérrez, L., Tanus-Hajj, J., & Flores-Cima, R. (2017). Infecciones asociadas a la atención de la salud: tratamiento antibiótico empírico apropiado. *Revista Médica Del Instituto Mexicano Del Seguro Social*, 55(4), 383–388.
- Li, Y., Hou, X., Yang, C., Pang, Y., Li, X., Jiang, G., & Liu, Y. (2019). Photoprotection of Cerium Oxide Nanoparticles against UVA radiation-induced Senescence of Human Skin

- Fibroblasts due to their Antioxidant Properties. *Scientific Reports*, 9(1).  
<https://doi.org/10.1038/S41598-019-39486-7>,
- Li, Z., Tong, L., Ma, Y., & Zhao, L. (2024). Fabrication of CeO<sub>2</sub>/CaO nanocomposite as ultraviolet screening agent and its application in sunscreen. *Ceramics International*, 50(11), 20431–20440. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.03.166>
- Lin, M., Fu, Z. Y., Tan, H. R., Tan, J. P. Y., Ng, S. C., & Teo, E. (2012). Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanocrystals: Ostwald ripening or oriented attachment? *Crystal Growth and Design*, 12(6), 3296–3303. <https://doi.org/10.1021/cg300421x>
- López-Saldaña, G. A., Cendejas-Valdez, J. L., Soto-Summano, J. L., & Benítez-Ramírez, M. E. (2024). Estudio del índice de radiación ultravioleta en la zona Centro Occidente de México, su asociación con el riesgo de cáncer de piel y propuesta tecnológica para la difusión y prevención del riesgo. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 48(186), 25–37. <https://doi.org/10.18257/RACCEFYN.2190>
- Loría-Bastarrachea, M. I., Herrera-Kao, W., Cauich-Rodríguez, J. V., Cervantes-Uc, J. M., Vázquez-Torres, H., & Ávila-Ortega, A. (2011). A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(2), 737–742. <https://doi.org/10.1007/S10973-010-1061-9>
- Luna, R., Touhami, F., Uddin, M. J., & Touhami, A. (2022). Effect of temperature and pH on nanostructural and nanomechanical properties of chitosan films. *Surfaces and Interfaces*, 29, 101706. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.101706>
- Ma, J., Li, K., & Gu, S. (2022). *Selective strategies for antibacterial regulation of nanomaterials*. <https://doi.org/10.1039/d1ra08996j>
- Mahadevan, C. K. (2019). Impurities and Homogeneous Crystal Nucleation in Aqueous Solutions - An Overview. *Material Science Research India*, 16(3), 198–208. <https://doi.org/10.13005/MSRI/160302>
- Mammari, N., Lamouroux, E., Boudier, A., & Duval, R. E. (2022). Current Knowledge on the Oxidative-Stress-Mediated Antimicrobial Properties of Metal-Based Nanoparticles. *Microorganisms*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/MICROORGANISMS10020437>
- Mauricio-Sánchez, R. A., Salazar, R., Luna-Bárceñas, J. G., & Mendoza-Galván, A. (2018). FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning. *Vibrational Spectroscopy*, 94, 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2017.10.005>
- Mazur, P., Skiba-Kurek, I., Mrowiec, P., Karczewska, E., & Drożdż, R. (2020). Synergistic ros-associated antimicrobial activity of silver nanoparticles and gentamicin against

- staphylococcus epidermidis. *International Journal of Nanomedicine*, *15*, 3551–3562.  
<https://doi.org/10.2147/IJN.S246484>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, *4*(8), 486–501.  
<https://doi.org/10.1002/NANO.202300038>
- Mendes, C. R., Dilarri, G., Forsan, C. F., Sapata, V. de M. R., Lopes, P. R. M., de Moraes, P. B., Montagnolli, R. N., Ferreira, H., & Bidoia, E. D. (2022). Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens. *Scientific Reports*, *12*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/S41598-022-06657-Y>
- Menichetti, A., Mavridi-Printezi, A., Mordini, D., & Montalti, M. (2023). Effect of Size, Shape and Surface Functionalization on the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles. *Journal of Functional Biomaterials 2023, Vol. 14, Page 244*, *14*(5), 244.  
<https://doi.org/10.3390/JFB14050244>
- Min, P., Zhang, S., Xu, Y., & Li, R. (2018). Enhanced oxygen storage capacity of CeO<sub>2</sub> with doping-induced unstable crystal structure. *Applied Surface Science*, *448*, 435–443.  
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.04.103>
- Mireles, L. K., Wu, M. R., Saadeh, N., Yahia, L., & Sacher, E. (2020). Physicochemical Characterization of Polyvinyl Pyrrolidone: A Tale of Two Polyvinyl Pyrrolidones. *ACS Omega*, *5*(47), 30461–30467. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C04010>
- Mohajeri, M., Momenai, R., Karami-Mohajeri, S., Ohadi, M., & Raeisi Estabragh, M. A. (2025). Cerium oxide nanoparticles, physical and chemical properties, applications and toxicological implications: A review. *Results in Chemistry*, *15*, 102302.  
<https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2025.102302>
- Montes-Hernandez, G., Di Girolamo, M., Sarret, G., Bureau, S., Fernandez-Martinez, A., Lelong, C., & Eymard Vernain, E. (2021). In Situ Formation of Silver Nanoparticles (Ag-NPs) onto Textile Fibers. *ACS Omega*, *6*(2), 1316–1327.  
<https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C04814>
- Mutashar, D. S., Kadhim, R. F., Jabbar, A. Q., & Tuama, M. J. (2025). Optical, Morphological, and Structural Characterization of Green Synthesized CeO<sub>2</sub> Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 Dye. *Plasmonics*, 1–8.  
<https://doi.org/10.1007/S11468-025-03048-7/METRICS>
- OMS. (2017). *WHO publishes list of bacteria for which new antibiotics are urgently needed*.  
<https://www.who.int/news/item/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed>

- Ozdal, M., & Gurkok, S. (2022). Recent advances in nanoparticles as antibacterial agent. *ADMET & DMPK*, 10(2), 115. <https://doi.org/10.5599/ADMET.1172>
- Parimi, D., Sundararajan, V., Sadak, O., Gunasekaran, S., Mohideen, S. S., & Sundaramurthy, A. (2019a). Synthesis of Positively and Negatively Charged CeO<sub>2</sub> Nanoparticles: Investigation of the Role of Surface Charge on Growth and Development of *Drosophila melanogaster*. *ACS Omega*, 4(1), 104–113. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B02747>
- Parimi, D., Sundararajan, V., Sadak, O., Gunasekaran, S., Mohideen, S. S., & Sundaramurthy, A. (2019b). Synthesis of Positively and Negatively Charged CeO<sub>2</sub> Nanoparticles: Investigation of the Role of Surface Charge on Growth and Development of *Drosophila melanogaster*. *ACS Omega*, 4(1), 104–113. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B02747>
- Pasquina-Lemonche, L., Burns, J., Turner, R. D., Kumar, S., Tank, R., Mullin, N., Wilson, J. S., Chakrabarti, B., Bullough, P. A., Foster, S. J., & Hobbs, J. K. (2020). The architecture of the Gram-positive bacterial cell wall. *Nature*, 582(7811), 294–297. <https://doi.org/10.1038/S41586-020-2236-6>
- Patil, S., Sandberg, A., Heckert, E., Self, W., & Seal, S. (2007). Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential. *Biomaterials*, 28(31), 4600–4607. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2007.07.029>
- Pérez-Jiménez, L. E., Ramírez-Morales, E., Muñoz-Castellanos, L. N., Rojas-Blanco, L., & Paraguay-Delgado, F. (2024). Influence of Cu content in CeO<sub>2</sub> nanoparticles on their antibacterial properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 110(2), 406–418. <https://doi.org/10.1007/S10971-024-06363-3>
- Pires, C. T. G. V. M. T., Vilela, J. A. P., & Airoidi, C. (2014). The Effect of Chitin Alkaline Deacetylation at Different Condition on Particle Properties. *Procedia Chemistry*, 9, 220–225. <https://doi.org/10.1016/J.PROCHE.2014.05.026>
- Safo, I. A., Dosche, C., & Oezaslan, M. (2018). TEM, FTIR and electrochemistry study: Desorption of PVP from Pt nanocubes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 232(9–11), 1319–1333. <https://doi.org/10.1515/ZPCH-2018-1147>
- Safo, I. A., Werheid, M., Dosche, C., & Oezaslan, M. (2019). The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes. *Nanoscale Advances*, 1(8), 3095–3106. <https://doi.org/10.1039/C9NA00186G>
- saludnl. (2022). *Las Enfermedades Transmitidas por Alimentos (ETA) – Subsecretaría de Regulación y Fomento Sanitario*. [https://saludnl.gob.mx/regulacion-sanitaria/index.php/las-enfermedades-transmitidas-por-alimentos-eta/?utm\\_source=chatgpt.com](https://saludnl.gob.mx/regulacion-sanitaria/index.php/las-enfermedades-transmitidas-por-alimentos-eta/?utm_source=chatgpt.com)

- Šarić, A., & Despotović, I. (2023). Hydrogen Bonds as Stability-Controlling Elements of Spherical Aggregates of ZnO Nanoparticles: A Joint Experimental and Theoretical Approach. *Materials* 2023, Vol. 16, Page 4843, 16(13), 4843. <https://doi.org/10.3390/MA16134843>
- Scirè, S., & Palmisano, L. (2020). Cerium and cerium oxide: A brief introduction. In *Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications* (pp. 1–12). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815661-2.00001-3>
- Shabatina, T. I., Vernaya, O. I., & Melnikov, M. Y. (2023). Hybrid Nanosystems of Antibiotics with Metal Nanoparticles—Novel Antibacterial Agents. *Molecules* 2023, Vol. 28, Page 1603, 28(4), 1603. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28041603>
- Singh, K. R., Nayak, V., Sarkar, T., & Singh, R. P. (2020). Cerium oxide nanoparticles: properties, biosynthesis and biomedical application. *RSC Adv*, 10, 27194.
- Slavin, Y. N., Asnis, J., Häfeli, U. O., & Bach, H. (2017). Metal nanoparticles: Understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *Journal of Nanobiotechnology*, 15(1), 1–20. <https://doi.org/10.1186/S12951-017-0308-Z>
- Smith, B. (2018). The Carbonyl Group, Part V: Carboxylates—Coming Clean. *Spectroscopy*, 33(5), 20–23.
- Souza, V. G. L., Alves, M. M., Santos, C. F., Ribeiro, I. A. C., Rodrigues, C., Coelho, I., & Fernando, A. L. (2021). Biodegradable Chitosan Films with ZnO Nanoparticles Synthesized Using Food Industry By-Products—Production and Characterization. *Coatings* 2021, Vol. 11, Page 646, 11(6), 646. <https://doi.org/10.3390/COATINGS11060646>
- Sukhorukova, I. V., Sheveyko, A. N., Shvindina, N. V., Denisenko, E. A., Ignatov, S. G., & Shtansky, D. V. (2017). Approaches for controlled Ag<sup>+</sup> ion release: Influence of surface topography, roughness, and bactericide content. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(4), 4259–4271. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B15096>
- Suttioponpanit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2011). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/S11671-010-9772-1>
- Sutton, J. A. F., Carnell, O. T., Lafage, L., Gray, J., Biboy, J., Gibson, J. F., Pollitt, E. J. G., Tazoll, S. C., Turnbull, W., Hajdamowicz, N. H., Salamaga, B., Pidwill, G. R., Condliffe, A. M., Renshaw, S. A., Vollmer, W., & Foster, S. J. (2021). Staphylococcus aureus cell wall structure and dynamics during host-pathogen interaction. *PLOS Pathogens*, 17(3), e1009468. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PPAT.1009468>

- Tanpichai, S., Srimarut, Y., Woraprayote, W., & Malila, Y. (2022). Chitosan coating for the preparation of multilayer coated paper for food-contact packaging: Wettability, mechanical properties, and overall migration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 213, 534–545. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.05.193>
- Urgancı, N. N., Yılmaz, N., Alaşalvar, G. K., & Yıldırım, Z. (2022). Pseudomonas aeruginosa and Its Pathogenicity. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 10(4), 726–738. <https://doi.org/10.24925/TURJAF.V10I4.726-738.4986>
- Villar-Chavero, M. M., Domínguez, J. C., Alonso, M. V., Oliet, M., & Rodríguez, F. (2018). Thermal and kinetics of the degradation of chitosan with different deacetylation degrees under oxidizing atmosphere. *Thermochimica Acta*, 670, 18–26. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2018.10.004>
- Wang, L., Hu, C., & Shao, L. (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 1227. <https://doi.org/10.2147/IJN.S121956>
- Wang, W., Zhang, B., Jiang, S., Bai, H., & Zhang, S. (2019). Use of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles to Enhance UV-Shielding of Transparent Regenerated Cellulose Films. *Polymers*, 11(3), 458. <https://doi.org/10.3390/POLYM11030458>
- Wang, X., Tarahomi, M., Sheibani, R., Xia, C., & Wang, W. (2023). Progresses in lignin, cellulose, starch, chitosan, chitin, alginate, and gum/carbon nanotube (nano)composites for environmental applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 241, 124472. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.124472>
- Wang, X. Y., Wang, J., Zhao, C., Ma, L., Rousseau, D., & Tang, C. H. (2023). Facile fabrication of chitosan colloidal films with pH-tunable surface hydrophobicity and mechanical properties. *Food Hydrocolloids*, 137, 108429. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2022.108429>
- Wang, Z. Q., Liu, H. H., Wu, X. P., Hu, P., & Gong, X. Q. (2022). Hydride Generation on the Cu-Doped CeO<sub>2</sub>(111) Surface and Its Role in CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactions. *Catalysts*, 12(9), 963. <https://doi.org/10.3390/CATAL12090963/S1>
- Xu, J., Liu, K., Chang, W., Chiou, B. Sen, Chen, M., & Liu, F. (2022). Regulating the Physicochemical Properties of Chitosan Films through Concentration and Neutralization. *Foods (Basel, Switzerland)*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/FOODS11111657>
- Zeng, L., Cui, L., Wang, C., Guo, W., & Gong, C. (2019). Ag-assisted CeO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation. *Frontiers of Materials Science 2019 13:3*, 13(3), 288–295. <https://doi.org/10.1007/S11706-019-0470-3>

Ziegler-Borowska, M., Chelminiak, D., Kaczmarek, H., & Kaczmarek-Kędziera, A. (2016). Effect of side substituents on thermal stability of the modified chitosan and its nanocomposites with magnetite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(3), 1267–1280. <https://doi.org/10.1007/S10973-016-5260>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Anexos

### Resumen del Proyecto de Tesis, con Carácter de Divulgación

Seguro has escuchado mencionar alguna vez las palabras nanopartícula o nanomaterial. El término “nano” se refiere a todo aquello que mide aproximadamente 20 mil veces menos que un piojo. Sí, es asombroso, pero existen compuestos químicos de tales tamaños denominados nanopartículas (NPs). Un ejemplo de estos pequeños materiales es el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) que tiene las propiedades de matar bacterias y proteger de los rayos del sol. A simple vista el  $\text{CeO}_2$  tiene apariencia de polvo color amarillo y cuando se mezcla con pequeñas cantidades de metales como plata (Ag) o cobre (Cu) sus propiedades mejoran. En este trabajo de Tesis se estudió en primera instancia, la capacidad que tienen la Ag y el Cu de mejorar la propiedad antibacteriana del  $\text{CeO}_2$ . Para ello, se agregaron pequeños porcentajes de estos metales (1%, 3% y 5 %) utilizando el método químico de precipitación. Los resultados indicaron, que la cantidad adecuada de los metales para erradicar bacterias como *P. aeruginosa* y *S. aureus*, fue 5 %. Porque a esta concentración, las NPs de  $\text{CeO}_2$  fueron más pequeñas, y cuanto menor es el tamaño, son más efectivas para eliminar las bacterias. Ahora bien, la pregunta es, ¿cómo se pueden aplicar estos materiales para combatir las bacterias que se encuentran en las superficies o en los alimentos? La respuesta es, agregando las NPs en un soporte. En este trabajo se utilizó quitosano como uno de los sustratos para anclar las NPs. El quitosano es un polímero natural que puede utilizarse para fabricar un “plástico” que se utilice como empaque de alimentos. De tal manera que, en una segunda etapa de este trabajo, se estudió el método adecuado de agregar las NPs al quitosano para que estas no se desprendieran y permanecieran en el sustrato. El primer método denominado MU consistió en mezclar las NPs con quitosano líquido, después la mezcla se colocó en un molde y se secó para obtener una película de quitosano con NPs. El segundo método nombrado MH consistió en colocar primero las NPs en el molde y después agregar el quitosano líquido. Se dejó secar y también se obtuvo una película de quitosano con NPs. Las películas fabricadas se analizaron para conocer sus propiedades físicas y químicas. Se encontró que las NPs se desprendieron en menor cantidad de los sustratos preparados por el método MU porque ocurrió una interacción química que las mantuvo ancladas a la película. Además, se observó en el microscopio que las NPs se distribuyeron en la superficie formando cúmulos encapsulados que propiciaron mayor rugosidad. Por otra parte, se estudió que por este método las películas fueron menos frágiles. Por su parte, las películas preparadas por el método MH fueron más sensibles a romperse porque la interacción de las NPs con el sustrato fue débil. Esto provocó que se desprendieran con mayor facilidad. Por lo tanto, se determinó que para fabricar un

“plástico” en forma de película con NPs se debe emplear el método MU. Para obtener un material que mantenga ancladas las NPs, y con capacidad antibacteriana durable. Al principio, se mencionó que las NPs de  $\text{CeO}_2$  tienen la propiedad de proteger de los dañinos rayos UV. Por lo tanto, en la tercera etapa de este proyecto, las NPs se agregaron en telas de algodón que tuvieran potencial para fabricar prendas que protejan de la radiación UV. Se estudió, principalmente, cual fue la cantidad adecuada del precursor químico (nitrato de cerio) utilizado para fabricar las NPs, que diera como resultado telas con excelente protección (UPF = 50+). Se evaluaron cinco cantidades de nitrato de cerio (1-5 %) y se determinó que 1 % fue suficiente para obtener una tela con UPF 50+. Además, se estudió si las NPs se desprendían al lavar la tela, para determinar si se perdía la protección UV. Con los resultados se concluyó, que las NPs se unieron químicamente a las fibras de la tela que aún después de 50 ciclos de lavado permanecieron en la superficie. Además, la protección UV se conservó después de las lavadas. Con este trabajo de investigación se logró comprender la interacción que ocurre entre las NPs y los sustratos tanto de quitosano como de algodón. Tal interacción permitió que las NPs se quedaran ancladas al sustrato y ejercieran de manera prolongada su actividad antimicrobiana y de protección UV.

## Publicaciones en Revistas Indexadas

Parte de los resultados de este trabajo de investigación se publicaron en dos artículos científicos. El primero con identificador digital 10.1007/s11356-023-26585-2, en la revista JCR Q1 *Environmental and Pollution Research* con factor de impacto 5.2. La primera pagina se muestra a continuación.

Environmental Science and Pollution Research  
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-26585-2>

RESEARCH ARTICLE



### Effect of Ag content on the nanostructure and antimicrobial activity of CeO<sub>2</sub>

Limny Esther Pérez Jiménez<sup>1</sup> · Francisco Paraguay Delgado<sup>2</sup> · Laila Nayzzel Muñoz Castellanos<sup>3</sup> · Lizeth Rojas Blanco<sup>1</sup> · Edicson Macedonio López Alejandro<sup>1</sup> · Erik Ramírez Morales<sup>1</sup>

Received: 12 January 2023 / Accepted: 17 March 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

#### Abstract

The morphological and antibacterial effects of CeO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) with different amounts of Ag precursor were studied. The samples were synthesized with different percentages of silver nitrate content by co-precipitation method. The cerium nitrate hexahydrate was a precursor of Ce reagent, polyvinylpyrrolidone as dispersant agent, and ammonium hydroxide as a precipitating agent. The obtained particles were annealed at 400 °C and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and N<sub>2</sub> physisorption. The particles show high crystallinity, whose size decreases slightly by the effect of Ag precursor incorporation. These particle morphologies studied by SEM and TEM revealed the spherical shape of CeO<sub>2</sub> NPs. Furthermore, the Ag particles were observed with a size of around 30 nm. Selected area electron diffraction patterns confirm the cubic structure of CeO<sub>2</sub>, also the cubic structure of Ag particles. Besides, it was determined that Ag incorporation has no significant influence on the textural properties of NPs. In addition, the antibacterial activity was evaluated against gram-negative and gram-positive microorganisms. The quantitative results showed that the antimicrobial activity increased depending on the Ag amount incorporated, reaching up to 99.999% of the growing reduction rate.

**Keywords** Ag-CeO<sub>2</sub> · Antibacterial activity · Co-precipitation synthesis · Microstructure analysis · *S. aureus* · *P. aeruginosa*

#### Introduction

The CeO<sub>2</sub> NPs have received substantial attention due to their multiple properties that can be applied in different fields (Pansambal et al. 2022). The Ce element is the most abundant element of the lanthanide group in the Earth's crust; as metal oxide, it crystallizes in a face-centered cubic

(fcc) arrangement, with eight oxygen atoms bonded to the cerium atom (Singh et al. 2020). Mainly, this oxide has been used for environmental remediation, photocatalytic degradation, and biological applications. The CeO<sub>2</sub> is an oxidant or antioxidant agent due to the thermodynamic efficiency of redox-cycling between Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>4+</sup> states that allow the production of reactive oxygen species or act as free radical scavenger (Dhall and Self 2018). Besides, these materials are synthesized through facile synthesis routes such as sol-gel, co-precipitation, or hydrothermal methods, with specific shapes and sizes of particles, for the specific application.

The CeO<sub>2</sub> as antimicrobial material has been explored for its excellent activity against gram-negative and gram-positive microorganisms (Matussin et al. 2022; Negi et al. 2019). It was also used to support other materials with enhanced intrinsic biocide activity. Moreover, it is known that Ag nanoparticles are excellent for inhibiting the growth of a broad spectrum of bacterial microorganisms (Alshameri and Owais 2022; Hong et al. 2016). When Ag is incorporated into the inorganic matrix, the leakage of metallic ions

Responsible Editor: George Z. Kyzas

✉ Erik Ramírez Morales  
 erik\_ramirez@ujat.mx

<sup>1</sup> Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Av. Universidad S/N, Zona de La Cultura, Col. Magisterial, Vhsa, Centro, 86040 Villahermosa, Tabasco, México

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Complejo Industrial Chihuahua, S. C. Av. Miguel de Cervantes #120, 31136 Chihuahua, Chihuahua, México

<sup>3</sup> Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, Circuito Universitario, Campus Universitario No. 2, 31125 Chihuahua, Chihuahua, México

La segunda publicación con identificador digital 10.1007/s10971-024-06363-3, se realizó en la revista JCR Q2 *Journal of Sol-Gel Science and Technology* con factor de impacto 3.2. La primera página se ilustra a continuación.

Journal of Sol-Gel Science and Technology  
<https://doi.org/10.1007/s10971-024-06363-3>

ORIGINAL PAPER



## Influence of Cu content in CeO<sub>2</sub> nanoparticles on their antibacterial properties

Limny Esther Pérez-Jiménez<sup>1</sup> · Erik Ramírez-Morales<sup>1</sup> · Laila Nayzzel Muñoz-Castellanos<sup>2</sup> · Lizeth Rojas-Blanco<sup>1</sup> · Francisco Paraguay-Delgado<sup>3</sup>

Received: 20 December 2023 / Accepted: 8 March 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2024

### Abstract

The CeO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) with different Cu contents were synthesized, and their antibacterial activity was evaluated quantitatively. It was performed for two of the antibiotic-resistant microorganisms that require urgent attention. The materials were synthesized by co-precipitation method in an alkaline medium (pH 9) using a concentration of 20 mM of Cerium nitrate with three different amounts of Copper nitrate (1, 3, and 5 wt%) content. Polyvinylpyrrolidone was used as a dispersing agent, and ammonium hydroxide was used as a precipitant. The obtained NPs were characterized using different techniques to determine the change in properties due to the Cu dopant amount. The X-ray diffraction, electron microscope techniques, and BET method were used to know the particle's structure, morphology, and porosity. From diffraction patterns, all samples showed a cubic CeO<sub>2</sub> structure and no additional peaks belonging to Cu or CuO phases. The crystal size and lattice parameters obtained by Rietveld refinement of XRD patterns decrease slightly according to Cu content, and the *d*-space of (1 1 1) plane is agreed with the shifting of this intensity toward low angles (2θ). The SEM images show agglomerated particles with sizes between 0.2 and 4 μm, and the TEM images show spherical shape particles with sizes between 7 and 9 nm. The elemental mapping analysis revealed that the Cu atoms are dispersed in the CeO<sub>2</sub> particles. All samples show a specific surface area between 90 and 130 m<sup>2</sup>/g, and there are ink-bottle-shaped mesopores. The quantitative antibacterial test was evaluated according to the ASTM E2149-20 standard procedure. The highest inhibition against *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) was 72%, with the sample containing 3 wt% Cu. Meanwhile, the antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) was 48% with the highest Cu Content (5 wt%) with 48 μg/mL of NPs. A significant difference was observed between the antibacterial activity of pure CeO<sub>2</sub> and Cu-doped CeO<sub>2</sub> NPs. However, increasing the Cu content in the CeO<sub>2</sub> NPs or increasing the concentration of NPs for the evaluation is necessary to find adequate inhibition for this bacterium.

✉ Francisco Paraguay-Delgado  
[francisco.paraguay@cimav.edu.mx](mailto:francisco.paraguay@cimav.edu.mx)

<sup>1</sup> Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Av. Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Vhsa, Centro, 86040 Villahermosa, Tabasco, México

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, Circuito Universitario, Campus Universitario No. 2, 31125, Chihuahua, Chihuahua, México

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), Av. Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih C.P. 31136, México

## Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
<b>Título de Tesis:</b>	Nanopartículas Base CeO <sub>2</sub> con Propiedades Antibacterianas y de Protección UV Inmovilizadas en Sustratos Orgánicos
<b>Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:</b>	Limny Esther Pérez Jiménez
<b>ORCID:</b>	0000-0002-3150-8152
<b>Resumen de la Tesis:</b>	<p>Las nanopartículas (NPs) base CeO<sub>2</sub> han demostrado poseer actividad antibacteriana y de protección UV. Esto las hace adecuadas para implementarse como agente antimicrobiano y bloqueador UV. Una de sus desventajas es que se presentan generalmente en forma de polvos, lo que dificulta aplicarlas para evitar el crecimiento de bacterias en alimentos o como fotoprotector. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se propuso inmovilizarlas en sustratos de quitosano y algodón, para obtener dos materiales funcionales con aplicaciones antimicrobianas y de foto protección, que conservaran sus propiedades en el tiempo y liberaran al medio ambiente la menor cantidad posible de NPs. Para ello, primero se analizó la cantidad adecuada de impurezas (Ag, Cu) en el CeO<sub>2</sub> necesarias para obtener NPs antibacterianas. El proceso de síntesis se realizó por el método de precipitación a partir de nitrato de cerio hexahidratado, con 1 %, 3 % y 5 % de sales precursoras de nitratos de plata (Ag) y cobre (Cu). Los resultados de caracterización por difracción de rayos X mostraron que a mayor cantidad de impurezas las NPs fueron más pequeñas (~6.5 nm), pero hubo más aglomeración. Además, se observó por técnicas de microscopía que la Ag se depositó como una segunda fase, formando NPs de ~30 nm; por su parte, el Cu se disolvió en la red cristalina del CeO<sub>2</sub>. La evaluación antibacteriana evidenció que 5 % de Ag fue la cantidad óptima para inhibir</p>

el crecimiento de *P. aeruginosa* y *S. aureus* (99 % de reducción). Asimismo, el Cu presentó menor actividad (entre 48 % y 57 % de reducción bacteriana). Con base en estos resultados, se utilizaron las NPs con 5 % de impurezas para inmovilizarlas en quitosano. Para preparar los sustratos se utilizó el método de molde, variando la técnica de dispersar las NPs. La primera técnica se denominó MU, en la cual las NPs se mezclaron con una solución de quitosano. La segunda técnica fue el método MH, en el que primero se dispersaron las NPs en el molde y después se agregó la solución de quitosano. En ambos métodos, se realizó un proceso de secado para obtener los sustratos en forma de película. Posteriormente, se analizaron sus propiedades mecánicas y se determinó que el método MU formó películas más resistentes a la tracción (entre 21 MPa y 48 MPa) que el MH (entre 7 MPa y 15 MPa). Por técnicas de microscopía se observó que las NPs se distribuyeron de manera homogénea en las películas MU; mientras que en las MH se encapsularon y depositaron en zonas aisladas, lo que les dio más rugosidad (~3 nm) y espesor variable (entre 10  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$ ). En el espectro FTIR se observaron corrimientos en la posición de las bandas de los grupos -OH y -NH, lo que sugirió la interacción química entre estas especies y las NPs. Esta interacción propició que se liberaran menor cantidad de elementos metálicos de las NPs inmovilizadas en quitosano que de los polvos. La evaluación antibacteriana mostró que la actividad de las NPs con impureza de Ag se mantuvo (> 99 %). Por su parte, las de impureza de Cu aumentaron su capacidad de inhibición al inmovilizarse en los sustratos (> 90 %). Finalmente, se inmovilizaron *in situ* NPs de  $\text{CeO}_2$  en telas de algodón, por el método de agotamiento. Se utilizaron diferentes cantidades de la sal precursora de cerio (1-5 %), para estudiar su efecto sobre la capacidad de

	<p>protección UV (UPF). Los resultados de los difractogramas de rayos X revelaron que el método de agotamiento fue adecuado para sintetizar <i>in situ</i> NPs cristalinas de CeO<sub>2</sub> de tamaño ~3-6 nm. Por microscopía electrónica de barrido se observó que las NPs tendieron a aglomerarse conforme aumentó la cantidad de nitrato de cerio agregado en el proceso de inmovilización. En los espectros de XPS se observaron cambios en las energías de enlace del C1s y el O1s. Por lo tanto, se infirió que existió una interacción química entre los grupos OH de la celulosa y las NPs. Además, los valores de UPF calculados mostraron que las telas ofrecen excelente protección UV (UPF = 50+), incluso con 1 % de sal precursora de cerio. Además, se evaluó la tendencia de las NPs a desprenderse con los ciclos de lavado y se encontró que después de 50 ciclos las telas conservaron más del 50 % de las NPs, y la protección UV siguió siendo excelente. A partir de estos resultados, se concluyó que inmovilizar NPs base CeO<sub>2</sub> en sustratos de quitosano y algodón permite aplicarlas de manera práctica para aprovechar su capacidad antibacteriana y fotoprotectora. Conservando sus propiedades en el tiempo y reduciendo la cantidad de elementos liberados al medio ambiente.</p>
<b>Palabras claves de la Tesis:</b>	CeO <sub>2</sub> , partículas inmovilizadas, películas de quitosano, telas de algodón, actividad antibacteriana
<b>Referencias citadas:</b>	La lista de referencias se encuentra en las páginas 94 a 105