

2020 • 2021

Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Onderzoek naar leaching van zilvernanopartikels uit cellulose-
zilvernanocomposieten met behulp van SP-ICP-MS

PROMOTOR :

Prof. dr. Wouter MARCHAL

COPROMOTOR :

Prof. dr. ir. Mieke BUNTINX

Muhammet Gücayetmez

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie

Gezamenlijke opleiding UHasselt en KU Leuven



2020 • 2021

Faculteit Industriële Ingenieurswetenschappen
master in de industriële wetenschappen: chemie

Masterthesis

Onderzoek naar leaching van zilvernanopartikels uit cellulose-
zilvernanocomposieten met behulp van SP-ICP-MS

PROMOTOR :

Prof. dr. Wouter MARCHAL

COPROMOTOR :

Prof. dr. ir. Mieke BUNTINX

Muhammet Gücyetmez

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie



Woord vooraf

In het kader van mijn masterthesis heb ik in dit project onderzoek gedaan naar leaching van zilvernano-partikels uit cellulose-zilvernano-composieten. Zilvernano-partikels worden steeds meer toegepast in de voedingsindustrie als additief voor plastic en papieren foliën om voor een biocidale werking te zorgen. Echter maakt men zich de laatste tijd zorgen over het toenemende gebruik, omwille van de toxiciteit van zilvernano-partikels voor het milieu en de mens. Daarom wordt in dit onderzoeksproject de hoeveelheid vrijgekomen nano-partikels uit nano-composieten bestudeerd met behulp van single particle inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie (SP-ICP-MS) in verschillende gesimuleerde condities.

De masterproefstage is voor mij een leerzaam proces geweest waar ik een deel van de opgedane kennis tijdens mijn opleiding heb kunnen toepassen. Daarnaast heb ik verdere inzichten verkregen in materiaalchemie en verschillende karakterisatietechnieken zoals de SP-ICP-MS dankzij mijn stagebegeleiders van de onderzoeksgroep Analytische en Circulaire Chemie (ACC). Daarom wil ik in de eerste plaats mijn promotoren van ACC: Prof. dr. Wouter Marchal en mevr. Elsy Thijssen bedanken die mij met veel deskundigheid begeleid hebben. Evenzeer wil ik mijn copromotor Prof. dr. ir. Mieke Buntinx bedanken voor de feedback die zij mij gedurende de stage gaf. Als laatste wil ik mijn familie en vrienden bedanken die mij in alle fases van mijn opleiding gesteund hebben.

Inhoudsopgave

WOORD VOORAF	1
LIJST VAN TABELLEN	5
LIJST VAN FIGUREN	7
VERKLARENDE WOORDENLIJST	11
LIJST MET AFKORTINGEN	13
ABSTRACT	15
ABSTRACT IN ENGLISH	17
1 INLEIDING	19
1.1 SITUERING	19
1.2 PROBLEEMSTELLING	20
1.3 DOELSTELLINGEN	21
1.4 METHODE	21
2 BRONNENSTUDIE	23
2.1 INLEIDING.....	23
2.2 WAT ZIJN NANOPARTIKELS?	23
2.3 WAT ZIJN NANOCOMPOSITIEN?	24
2.4 SYNTHESMETHODE VAN OD-METAALNANOCOMPOSITIEN.....	25
2.4.1 <i>Synthese van metaalnanopartikels</i>	26
2.4.2 <i>Synthese van OD-metaalnanocomposieten</i>	31
2.4.3 <i>Gastmaterialen van OD-metaalnanocomposieten</i>	32
2.4.4 <i>Recyclage van OD-metaalnanocomposieten</i>	34
2.5 LEACHING VAN NANOPARTIKELS UIT OD-METAALNANOCOMPOSITIEN.....	35
2.6 STATE OF THE ART: ANALYTISCHE METHODOLOGIE	37
2.7 RESULTATEN VAN BRONNENSTUDIE	43
2.8 CONCLUSIE.....	44
3 METHODE-ONTWIKKELING VOOR SYNTHESE VAN CELLULOSE-ZILVERNANOCOMPOSITIEN	45
3.1 INTRODUCTIE	45
3.2 MATERIALEN EN METHODEN VAN SYNTHESE-EXPERIMENTEN	45
3.2.1 <i>Bereiding van kleine en grote zilvernano-partikels</i>	45
3.2.2 <i>Bereiding van cellulose-zilvernano-composieten</i>	49
3.3 RESULTATEN	52
3.3.1 <i>Invloed van reductiemiddel</i>	52
3.3.2 <i>Invloed van metaalzoutdosering</i>	55
3.3.3 <i>Invloed van cappingmiddeldosering</i>	57
3.3.4 <i>Invloed van reactietijd</i>	59
3.3.5 <i>Stabiliteitstesten</i>	60
3.4 CONCLUSIE.....	61

4	LEACHING VAN ZILVERNANOPARTIKELS UIT CELLULOSE-ZILVERNANOCOMPOSITIEN	63
4.1	INTRODUCTIE	63
4.2	MATERIALEN EN METHODEN VAN LEACHINGEXPERIMENTEN.....	63
4.2.1	<i>Experimentele opstelling van leachingexperimenten.....</i>	<i>64</i>
4.3	RESULTATEN	67
4.3.1	<i>Invloed van voedingssimulanten.....</i>	<i>67</i>
4.3.2	<i>Invloed van nanopartikelgrootte.....</i>	<i>78</i>
4.4	CONCLUSIE.....	81
5	BESLUIT.....	83
5.1	FUTURE WORK.....	84
	LITERATUURLIJST	85

Lijst van tabellen

TABEL 1: INVLOED VAN VERSCHILLENDE REDUCTIEREAGENTIA OP DE GROOTTE VAN ZILVERNANOPARTIKELS IN POLYESTER-ZILVERNANOCOMPOSITIEN	27
TABEL 2: METHODEN OM TRANSPORTEFFICIËNTIE TE BEPALEN	40
TABEL 3: EXPERIMENTEEL VERKREGEN SPR-GOLFLENGTEWAARDEN VAN ZILVERNANOPARTIKELS	55
TABEL 4: MEEST FREQUENTE DIAMETER VAN STALEN MET VERSCHILLENDE ZILVERNITRAATDOSERINGEN	56
TABEL 5: PARAMETERS EN GRENZEN VAN FACTORIEEL EXPERIMENT	57
TABEL 6: BEKOMEN PARTIKELGROOTTES VAN FACTORIEEL EXPERIMENT	57
TABEL 7: RESULTAAT METING VAN CENTRUMPUNTEN	57
TABEL 8: COËFFICIËNTEN EN P-WAARDEN VAN PARAMETERS A EN B	58
TABEL 9: VOEDINGSSIMULANTEN GEBRUIKT IN MIGRATIEANALYSES	64
TABEL 10: CONTACTTIJDEN VOOR MIGRATIEANALYSES	64
TABEL 11: LEACHINGCONDITIES VAN VERSCHILLENDE PELLETS	65

Lijst van figuren

FIGUUR 1: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN POLYMEER-ZILVERNANOCOMPOSITET SYNTHESE	20
FIGUUR 2: CLASSIFICATIE VAN NANOSCHAALDIMENSIES	24
FIGUUR 3: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN NANOMATERIALEN MET VERSCHILLENDE DIMENSIES (0D, 1D, 2D EN 3D).....	25
FIGUUR 4: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN MECHANISCH-FYSISCH EN CHEMISCH PRODUCTIE VAN NANOPARTIKELS	26
FIGUUR 5: VORMING VAN NANOPARTIKELS DOOR REDUCTIE VAN METAALZOUT EN STABILISATIE	26
FIGUUR 6: VORMING VAN NANOPARTIKELS MET REDUCTIEMETHODE.....	26
FIGUUR 7: ELEKTROSTATISCHE STABILISATIE VAN NANOPARTIKELS EN STERISCHE STABILISATIE VAN NANOPARTIKELS.....	28
FIGUUR 8: MOGELIJK VORMINGSMECHANISME VAN ZILVERNANOPARTIKELS MET PVP ALS STABILISATOR	28
FIGUUR 9: RASTERELEKTRONENMICROSCOOPBEELD VAN CELLULOSE-ZILVERNANOCOMPOSITETEN BEREIDT MET VERSCHILLENDE ZILVERNITRAATDOSERINGEN 5 ML, 10 ML EN 20 ML	28
FIGUUR 10: DEELTJESGROOTTEVERDELING BIJ VERSCHILLENDE ZILVERNITRAATDOSERINGEN	29
FIGUUR 11: TRANSMISSIE-ELEKTRONENMICROSCOOPBEELD VAN ZILVERNANOPARTIKELS GEMETEN BIJ VERSCHILLENDE PH-WAARDEN	29
FIGUUR 12: TRANSMISSIE-ELEKTRONENMICROSCOOPBEELD VAN ZILVERNANOPARTIKELS, GESYNTHETISEERD MET STAPSGEWIJZE REDUCTIEMETHODE BIJ INITIËLE PH-WAARDEN VAN 9,0; 7,7 EN 6,9; EN UV-VIS- ABSORPTIESPECTRA VOOR PRODUCTEN	30
FIGUUR 13: PRODUCTIE VAN CELLULOSE-ZILVERNANOCOMPOSITETEN MET BEHULP VAN TEMPO.....	31
FIGUUR 14: CELLULOSE IN PLANTEN OF BOMEN	32
FIGUUR 15: INTERMOLECULAIRE EN INTRAMOLECULAIRE WATERSTOFBRUGGEN TUSSEN DE CELLULOSEKETENS .	33
FIGUUR 16: SCHEMATISCHE WEERGAVE INTERACTIE VAN METAALKATIONEN ZOALS ALUMINIUM- EN ZIRKONIUMIONEN MET CELLULOSEBIOPOLYMEER	33
FIGUUR 17: POLYMELKZUUR	34
FIGUUR 18: PMMA-ZILVERNANOCOMPOSITET	34
FIGUUR 19: PASSIEVE VRIJGAVE VAN NANOPARTIKELS UIT NANOCOMPOSITETMATERIALEN NAAR VLOEISTOFMEDIUM	35
FIGUUR 20: VIER POTENTIËLE UITLOOGMECHANISMEN BIJ CONTACT VAN NANOCOMPOSITETEN MET EXTERNE VLOEISTOF	35
FIGUUR 21: INDUCTIEF GEKOPPELDE MASSASPECTROMETER (ICP-MS)	38
FIGUUR 22: BEPALING VAN PARTIKELCONCENTRATIE EN -GROOTTEVERDELING IN EEN ONBEKENDE STAAL	38
FIGUUR 23: VOLUMEVERLIES TIJDENS TRANSPORT VAN VERNEVELDE SUSPENSIE	39
FIGUUR 24: KALIBRATIECURVE VAN MONODISPERSE NANOPARTIKELSTANDAARDEN	40
FIGUUR 25: KALIBRATIECURVE VAN OPGELOSTE METAALIONSTANDAARDEN.....	41
FIGUUR 26: PULSFREQUENTIECURVE VAN NANOPARTIKELSTANDAARD.....	42
FIGUUR 27: ZELFONTWIKKELDE SYNTHESE- EN MEETMETHODE VAN KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS	46
FIGUUR 28: ILLUSTRATIE VAN DE KLEUR VAN DE SUSPENSIE VAN KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS.....	46
FIGUUR 29: GESCHEIDEN KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS DOOR MIDDEL VAN MICROCENTRIFUGE	47
FIGUUR 30: KLEURVERGELIJKING TUSSEN KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS EN GROTE ZILVERNANOPARTIKELS	48
FIGUUR 31: ZELFONTWIKKELDE SYNTHESE- EN MEETMETHODE VAN GROTE ZILVERNANOPARTIKELS	48
FIGUUR 32: HARDHOUT KRAFTPULP	49
FIGUUR 33: OPZWELLINGSPROCES CELLULOSE.....	49

FIGUUR 34: OXIDATIE VAN CELLULOSE MET TEMPO ALS OXIDANS	50
FIGUUR 35: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN TEMPO GEMEDIEERDE OXIDATIEPROCES VAN CELLULOSE	50
FIGUUR 36: FTIR-METING OP STANDAARD CELLULOSE EN GEOXIDEERDE CELLULOSE	51
FIGUUR 37: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN CELLULOSE-ZILVERNANOCOMPOSITET SYNTHESE.....	51
FIGUUR 38: SPECAC MANUAL HYDRAULIC PRESS	52
FIGUUR 39: SCHEMATISCHE WEERGAVE SYNTHESEMETHODE VAN FACTOR-VOOR-FACTOR EXPERIMENT MET VARIËRENDE HOEVEELHEID REDUCTIEMIDDEL	53
FIGUUR 40: UV-VIS-SPECTRA VAN SYNTHESEN MET 0,40 G, 0,60 G EN 0,80 G TRINATRIUMCITRAATDIHYDRAAT MET EEN MAXIMALE GOLFLENGTE (λ_{MAX}) VAN RESPECTIEVELIJK 449 NM EN 443 NM	53
FIGUUR 41: GOUY-CHAPMAN–STERN ELEKTROCHEMISCHE DUBBELLAAG MODEL	54
FIGUUR 42: SCHEMATISCHE WEERGAVE SYNTHESEMETHODE VAN FACTOR-VOOR-FACTOR EXPERIMENT MET VARIËRENDE ZILVERNITRAATDOSERING.....	56
FIGUUR 43: DLS-CURVE VAN VARIËRENDE ZILVERNITRAATDOSERING.....	56
FIGUUR 44: SCHEMATISCHE WEERGAVE SYNTHESEMETHODE VAN FACTORIEEL EXPERIMENT MET VARIËRENDE ZILVERNITRAAT- EN CAPPINGMIDDELDOSERING	57
FIGUUR 45: WEERGAVE VAN INTERACTIE TUSSEN ZILVER- EN CAPPINGMIDDELDOSERING	58
FIGUUR 46: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN FACTORIEEL EXPERIMENT MET VARIËRENDE ZILVER- EN CAPPINGMIDDELDOSERING	58
FIGUUR 47: SCHEMATISCHE WEERGAVE SYNTHESEMETHODE VAN FACTOR-VOOR-FACTOR EXPERIMENT MET VARIËRENDE REACTIETIJD	59
FIGUUR 48: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN SYNTHESEN MET REACTIETIJDEN 2 U EN 2,5 U	59
FIGUUR 49: KLEURVERSCHIL TUSSEN SYNTHESEN MET REACTIETIJD VAN 2 U EN MET REACTIETIJD VAN 2,5 U ..	60
FIGUUR 50: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN STAAL MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS NIEUW EN NA DRIE WEKEN	60
FIGUUR 51: SCHEMATISCHE WEERGAVE SYNTHESEMETHODE VAN NANOCOMPOSITETMODELLEN	63
FIGUUR 52: EXPERIMENTELE OPSTELLING VAN MIGRATIEANALYSES.....	64
FIGUUR 53: LEACHINGGEDRAG VAN ZILVERNANOPARTIKELS UIT PELLETS	64
FIGUUR 54: INTERACTIE VAN CITRAAT EN PVP GESTABILISEERD KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS MET STANDAARD EN GEOXIDEERDE CELLULOSE	66
FIGUUR 55: INTERACTIE VAN GELATINE GESTABILISEERD GROTE ZILVERNANOPARTIKELS MET STANDAARD EN GEOXIDEERDE CELLULOSE.....	66
FIGUUR 56: UITGELOOGDE HOEVEELHEID NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN 10 % EN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	67
FIGUUR 57: MEEST FREQUENTE PARTIKELGROOTTE VAN UITGELOOGDE NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN 10 % EN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	68
FIGUUR 58: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN 10 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	68
FIGUUR 59: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	69
FIGUUR 60: UITGELOOGDE HOEVEELHEID NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE PARTIKELS (KP) OF GROTE PARTIKELS (GP) MET STANDAARD CELLULOSE (SC) OF GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	69
FIGUUR 61: MEEST FREQUENTE PARTIKELGROOTTE VAN UITGELOOGDE NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE PARTIKELS (KP) OF GROTE PARTIKELS (GP) MET STANDAARD CELLULOSE (SC) OF GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	70

FIGUUR 62: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE ZILVERNANOPARTIKELS (GP) EN GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	70
FIGUUR 63: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE ZILVERNANOPARTIKELS (GP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	71
FIGUUR 64: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN 20 % ETHANOL ALS LEACHINGMEDIUM	71
FIGUUR 65: HOEVEELHEID OPGELOSTE ZILVER IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN 3 % AZIJNZUUR	72
FIGUUR 66: UITGELOOGDE HOEVEELHEID NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE PARTIKELS (KP) OF GROTE PARTIKELS (GP) MET STANDAARD CELLULOSE (SC) OF GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	73
FIGUUR 67: PARTIKELGROOTTE VAN UITGELOOGDE NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE PARTIKELS (KP) OF GROTE PARTIKELS (GP) MET STANDAARD CELLULOSE (SC) OF GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	73
FIGUUR 68: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE ZILVERNANOPARTIKELS (GP) EN GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	74
FIGUUR 69: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE ZILVERNANOPARTIKELS (GP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	74
FIGUUR 70: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	75
FIGUUR 71: DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET KLEINE ZILVERNANOPARTIKELS (KP) EN GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	75
FIGUUR 72: UITGELOOGDE HOEVEELHEID NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE PARTIKELS (GP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) OF GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM MET HERHALING	76
FIGUUR 73: PARTIKELGROOTTE VAN UITGELOOGDE NANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE PARTIKELS (GP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) OF GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM MET HERHALING	76
FIGUUR 74: HERHAALDE DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE ZILVERNANOPARTIKELS (GP) EN GEOXIDEERDE CELLULOSE (GC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM.....	77
FIGUUR 75: HERHAALDE DEELTJESGROOTTEVERDELING VAN UITGELOOGDE ZILVERNANOPARTIKELS IN FUNCTIE VAN TIJD VOOR PELLETS MET GROTE ZILVERNANOPARTIKELS (GP) EN STANDAARD CELLULOSE (SC) IN AANWEZIGHEID VAN MILLI-Q WATER ALS LEACHINGMEDIUM	77
FIGUUR 76: SEM-BEELD VAN PELLETS MET KLEINE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 400X VERGROOT OP SCHAAL VAN 20 MM.....	78
FIGUUR 77: SEM-BEELD VAN PELLETS MET KLEINE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 2.000X VERGROOT OP SCHAAL VAN 5 MM	78
FIGUUR 78: SEM-BEELD VAN PELLETS MET KLEINE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 8.000X VERGROOT OP SCHAAL VAN 1 MM	79
FIGUUR 79: SEM-BEELD VAN PELLETS MET KLEINE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 30.000X VERGROOT OP SCHAAL VAN 300 NM.....	79
FIGUUR 80: SEM-BEELD VAN PELLETS MET GROTE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 400X VERGROOT OP SCHAAL VAN 20 MM.....	80

FIGUUR 81: SEM-BEELD VAN PELLETS MET GROTE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 2.000X VERGROOT OP SCHAAL VAN 5 MM	80
FIGUUR 82: SEM-BEELD VAN PELLETS MET GROTE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 8.000X VERGROOT OP SCHAAL VAN 1 MM	80
FIGUUR 83: SEM-BEELD VAN PELLETS MET GROTE NANOPARTIKELS EN CELLULOSE 30.000X VERGROOT OP SCHAAL VAN 300 NM.....	81

Verklarende woordenlijst

0D-metaalnanocomposieten	(Bio)polymeren waarin sferische nanopartikels gedispergeerd zijn.
Nanocomposieten	(Bio)polymeren waarin nanomaterialen of nanopartikels gedispergeerd zijn.
Nanomaterialen of nanopartikels	Structuren met ten minste één afmeting of dimensie (lengte, breedte of dikte) kleiner dan 100 nm [1].
Oppervlakteplasmonresonantie	Trilling van de elektronenwolk van een metaalnanopartikel ten opzichte van de kern als reactie op elektromagnetisch veld.

Lijst met afkortingen

AAS	Atoomabsorptiespectroscopie
DLS	Dynamische lichtverstrooiing technologie
FTIR	Fouriertransformatie-infraroodspectroscopie
GC	Geoxideerde of gefunctionaliseerde cellulose
GP	Grote partikels
ICP-MS	Inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie
ICP-OES	Inductief gekoppelde plasma-optische-emissiespectrometrie
KP	Kleine partikels
PLA	Polymelkzuur
PMMA	Polymethylmethacrylaat
PS	Polystyreen
PVA	Polyvinylalcohol
PVC	Polyvinylchloride
PVP	Polyvinylpyrrolidon
rpm	Revolutions per minute
SC	Standaard cellulose
SEM	Rasterelektronenmicroscop
SP-ICP-MS	Single particle inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie
SPR	Oppervlakteplasmonresonantie
TEM	Transmissie-elektronenmicroscopie
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl
TGA	Thermogravimetrische analyse
XRD	X-ray-diffractometer

Abstract

Cellulose-zilvernanocomposieten hebben veelbelovende toepassingen in de voedingsindustrie als antibacteriële verpakking. Er is momenteel nog relatief weinig fundamenteel inzicht in de potentiële migratiemechanismen van nanodeeltjes uit deze (bio-)polymeermatrices. Omdat leaching of uitloging van zilvernanopartikels uit voedselcontactmaterialen nadelige effecten kan hebben op de gezondheid van de mens en het milieu, beoogt dit onderzoeksproject het verband tussen de uitgeloopte partikelconcentraties, grootte-distributies en de externe uitloogcondities te achterhalen.

Sferische zilvernanopartikels ($\phi \sim 35$ en ~ 70 nm) worden gesynthetiseerd en gedispergeerd in cellulose (standaard cellulose en gefunctionaliseerde cellulose). Vervolgens worden de gefabriceerde composietmodellen blootgesteld aan voedingssimulanten (10 en 20 % ethanol, 3% azijnzuur en water), waarbij het externe medium geanalyseerd wordt met behulp van een nieuwe bepalingmethode, gebaseerd op single particle inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie (SP-ICP-MS).

Resultaten tonen aan dat de mate van uitloging bij 10 en 20 % ethanol weinig verschilt. Daarnaast zijn sterke aanwijzingen teruggevonden dat door het functionaliseren van cellulose minder partikels vrijgegeven worden. Bovendien blijkt dat kleine partikels meer uitlogten dan grote partikels vanwege hun relatief lage massa. De resultaten kunnen in de toekomst gebruikt worden om de hoeveelheid zilvernanopartikels waaraan mensen via voedselcontactmaterialen blootgesteld worden te kwantificeren.

Abstract in English

Cellulose-silver nanocomposites have promising applications in the food industry as antibacterial packaging. There is currently relatively little fundamental insight into the potential migration mechanisms of nanoparticles from these (bio)polymer matrices. Because leaching of silver nanoparticles from food contact materials can have adverse effects on human health and the environment, this research project aims to determine the relationship between leached particle concentrations, size distributions and external leaching conditions.

Spherical silver nanoparticles ($\phi \sim 35$ and ~ 70 nm) are synthesized and dispersed in cellulose (standard cellulose and functionalized cellulose). Subsequently, the fabricated composite models are exposed to food simulants (10 and 20 % ethanol, 3 % acetic acid and water), in which the external medium is analysed using a new assay method based on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS).

Results show that the degree of leaching differs little at 10 and 20 % ethanol. In addition, strong indications have been found that fewer particles are released by functionalizing cellulose. Moreover, it appears that small particles leach more than large particles because of their relatively low mass. The results can be used in the future to quantify the amount of silver nanoparticles to which humans are exposed through food contact materials.

Hoofdstuk 1

Inleiding

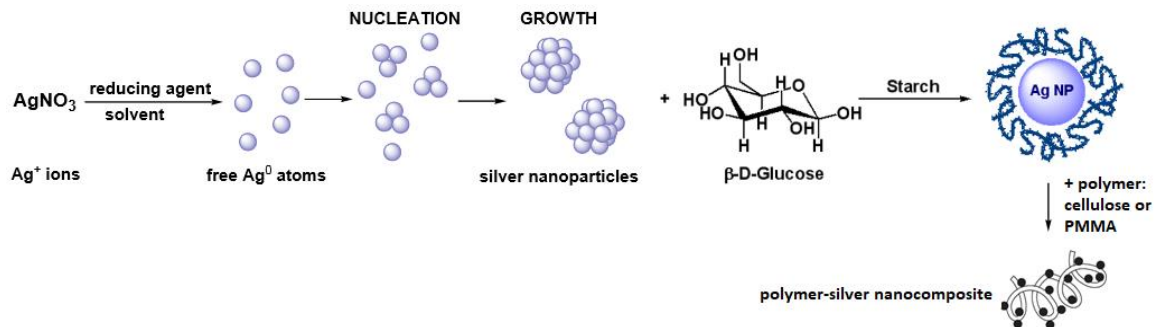
Steeds vaker worden nanopartikels met specifieke optische-, elektronische- of antibacteriële eigenschappen toegevoegd aan (bio)plastics om de resulterende eigenschappen te verbeteren. Deze nanopartikels kunnen bij blootstelling aan diverse externe media, bij verhoogde temperaturen, bestraling of mediumafhankelijk mogelijks migreren en zo in het milieu of de voeding terecht komen. Daarom richt het project zich op het maken van nanocomposieten en het achterhalen in welke mate de leaching of uitloging plaatsvindt. Het project werd uitgevoerd in de onderzoeksgroep Analytische en Circulaire Chemie (ACC) die behoort tot het Instituut voor Materiaalonderzoek (IMO-IMOMECE) van de Universiteit Hasselt.

1.1 Situering

Het Instituut voor Materiaalonderzoek (IMO-IMOMECE) van de Universiteit Hasselt houdt zich bezig met het ontwikkelen en karakteriseren van nieuwe materialen, toegepast voor micro-elektronica, bio-elektronica en nanotechnologie. IMO bestaat uit verschillende onderzoeksgroepen, waarvan de afdeling Analytische en Circulaire Chemie (ACC) een deel uitmaakt. De focus van ACC ligt op het ontwerpen, ontwikkelen en toepassen van geschikte analytische technieken voor materiaalkarakterisering. De analytische kennis wordt vooral gebruikt om de processen te onderzoeken die te maken hebben met circulaire chemie, zoals valorisatie van afvalwater en groene extractie. Daarnaast worden belangrijke milieuproblemen aangepakt zoals outgassing en leaching van nanopartikels uit composietmaterialen waarbij de laatste zich situeert in dit onderzoek.

De composietmaterialen die in dit onderzoek aan bod komen zijn (bio)polymeren zoals cellulose en polymethylmethacrylaat (PMMA), waarin metaalpartikels gedispergeerd zijn met een grootte van 1 tot 100 nm. De metalen op nanoschaal geven polymeermaterialen verschillende unieke voordelen, zoals verbetering van mechanische eigenschappen, vlambestendigheid, geleidbaarheid en biocide activiteit [2]. Dit maakt de toepassing op (bio)polymeermaterialen zeer interessant. Enkele voorbeelden van metaalnanopartikels die vaak gebruikt worden in composietmaterialen zijn koper-, zink- en zilvernanopartikels. Dit onderzoek focust zich op zilvernanopartikels, omdat deze partikels veel toegepast worden vanwege hun unieke voordelen. De zilvernanopartikels zorgen voor antibacteriële eigenschappen van bv. plastic en papieren folies in de voedingsindustrie of voor andere toepassingen in medische industrie zoals wondverbanden en medische uitrusting [2]. Daarnaast zijn zilvernanopartikels bekend voor hun UV-beschermende effect doordat UV-stralen geabsorbeerd worden door de zilvernanopartikels, waarbij oppervlakte-elektronen exciteren naar een hogere energietoestand [3]. Ook worden zilvernanopartikels gebruikt in katalytische en elektronische toepassingen, wegens hun groot actief oppervlak en goede geleidingseigenschappen [4].

Tegenwoordig kunnen de polymeer-zilvernanocomposieten geproduceerd worden door gebruik te maken van een geschikt reductie- en cappingmiddel in combinatie met een natuurlijk of synthetisch polymeer (Figuur 1). In eerste instantie worden zilverionen gereduceerd met een geschikt reductiereagens (bv. natriumcitraat) naar zilvermetalen. Vervolgens nucleëren metaalatomen en groeien partikels verder. Hierna worden zilvernanopartikels geïncapsuleerd met bv. zetmeel om agglomeratie tegen te gaan. Ten slotte worden de partikels toegevoegd aan (bio)polymeren zoals cellulose of PMMA met als resultaat vorming van een polymeer-zilvernanocomposiet.



Figuur 1: Schematische weergave van polymeer-zilvernanocomposiet synthese [5, p. 8]

1.2 Probleemstelling

Vandaag de dag vormt de productie van hoogwaardige kunststoffen met weinig impact op het milieu een van de grootste uitdagingen. Naast de productie is ook de recycleerbaarheid van deze materialen een belangrijk aspect waarmee rekening moet gehouden worden. Helaas bemoeilijken sommige additieven zoals nanopartikels de recyclage. Daarboven vormen deze nanodeeltjes een risico voor het milieu omdat bepaalde mechanismen zoals uitloging (= leaching) kunnen optreden. De migratie van nanopartikels vormt een groot probleem bij de kunststoffen die toegepast worden in de voedingsindustrie, omdat dit schadelijk kan zijn voor de gezondheid van de mens. Het gebruik van additieven in voorwerpen en materialen bestemd om in contact te komen met voeding is dan ook streng gereguleerd volgens de verordening (EU) nr. 10/2011 van De Europese Commissie [6].

In dit onderzoek wordt de leaching van zilvernanopartikels onderzocht, omdat deze nanopartikels een veelgebruikt additief zijn met belangrijke nadelen voor het milieu, de mens en het dier vanwege hun biocide activiteit. De zilverionen die ontstaan uit zilvernanopartikels, door in contact te komen met water, zijn giftig voor het aquatisch leven zoals bacteriën, schimmels en algen. Blaser et al. [7] hebben achterhaald dat de zilverionen en zilvernanopartikels, vrijgekomen uit kunststof- en textielindustrie, 15 % van de biociden in water vormen. Deze zilverconcentratie wordt behandeld in rioolwaterzuiveringsinstallaties, waarbij ca. 7 % hiervan de installatie als slib verlaat en terug in het milieu terecht komt [8]. Hierdoor kunnen bodemmicro-organismen aangetast worden wanneer verontreinigd slib op velden wordt verspreid als nutriëntenvoorziening voor de landbouw.

De hoofdvraag van dit onderzoek is het achterhalen van de migratiemechanismen van nanopartikels in verschillende modelmatrixen en externe condities om vervolgens te bepalen in welke mate en omstandigheden leaching plaatsvindt. Hiervoor zijn duidelijke richtlijnen vereist voor de analytische methodologie. Daarnaast dient onderzocht te worden welke effecten de compositie-eigenschappen hebben op de mate van leaching. De mogelijkheid van deze laatste uitdaging moet nog achterhaald worden met nieuwe analysemethoden.

1.3 Doelstellingen

Het doel van dit onderzoek is in eerste instantie het synthetiseren van polymeer-zilvernanocomposieten met een eenvoudige matrix aan de hand van een milieuvriendelijke methode. Hierna zal de mate van uitloging achterhaald worden onder invloed van een externe factor, zoals voedingssimulanten die water, zuur, alcohol of vet bevatten. Hierbij wordt een bijdrage geleverd aan het leren opmeten van nanopartikels aan de hand van innovatieve analysemethoden. Het is bovendien interessant om na te gaan of de partikelgrootte een invloed heeft op de uitloging. Een complexe matrix wordt vermeden in de eerste fase van het onderzoek om de invloed van andere componenten op uitloging te voorkomen. In de toekomst is het de bedoeling dat de uitlogingsexperimenten uitgevoerd worden op commerciële kunststoffen die zilvernanopartikels bevatten. Hierdoor kunnen de matrixeffecten achterhaald worden. Indien blijkt dat de uitloging in grote mate plaatsvindt dient zich de noodzaak aan om de synthesemethode te aanpassen.

1.4 Methode

Een nanopartikel heeft volgens de definitie van Laurent et al. [9] minstens één dimensie met een grootte dat ligt tussen 1 tot 100 nm. De nanopartikelgrootte wordt aan de hand van DLS-metingen (Dynamic Light Scattering) en SP-ICP-MS-metingen (Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) bepaald. Vervolgens wordt de informatie teruggekoppeld naar de synthese van polymeer-zilvernanocomposieten om bepaalde procesparameters (zoals reductietemperatuur en hoeveelheid reductie- en cappingmiddel) te kunnen bijsturen. Op deze manier wordt de nanopartikelgrootte verkregen die ligt tussen 1 en 100 nm. Ook is het belangrijk dat de gevormde zilvernanopartikels die geadsorbeerd worden door de cellulose bepaald worden. Daarom worden SP-ICP-MS-metingen uitgevoerd, om de hoeveelheid zilvernanopartikels zowel toegevoegd als in het filtraat te bepalen en zo het aantal partikels die geadsorbeerd worden door de cellulose te achterhalen. Daarnaast kan de hoeveelheid zilver in ppm die geadsorbeerd wordt door cellulose bepaald worden met ICP-OES-metingen (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), door de partikels die aanwezig zijn op de cellulose-zilvernanocomposiet eerst te oplossen in zuur midden en vervolgens te meten. Bovendien kan UV-vis-spectroscopie als alternatief gebruikt worden voor de bepaling van de grootte van zilvernanopartikels. Uit deze meting kan de golflengte bepaald worden waarbij de oppervlakte-elektronen interfereren met het zichtbare licht, een fenomeen dat oppervlakteplasmonresonantie (SPR) wordt genoemd. Cellulose is een natuurlijk polymeer, en daarom is het interessant om dezelfde methoden te herhalen voor een veelgebruikt synthetisch polymeer zoals PMMA aangezien een verschillend adsorptie- en desorptiegedrag kan ontstaan.

Naast de synthese is het bepalen van de mate van uitloging van nanopartikels bij polymeer-zilvernanocomposieten belangrijk. In dit onderzoek zullen verschillende leachingexperimenten uitgevoerd worden met vloeibare voedingssimulanten om te bepalen in welke mate de uitloging plaatsvindt bij verschillende omstandigheden.

Hoofdstuk 2

Bronnenstudie

Om beter inzicht te krijgen in de synthesesmethoden van polymeer-metaalnanocomposieten en de leaching van nanopartikels uit deze composietmaterialen zijn in dit hoofdstuk verschillende topics onderzocht. Het doel van deze studie is om aan de hand van literatuur een eigen methode ontwikkelen voor de synthese van polymeer-zilvernanocomposieten en vervolgens het uitlogingsgedrag van zilvernanopartikels achterhalen. Daarnaast wordt in de literatuurstudie ook onderzocht welke uitloogmechanismen aan de grondslag liggen van de zilvervrijgave en in welke omstandigheden deze kunnen optreden. Ten slotte wordt beschreven welke analytische methodologie volgens de "state of the art" kan gebruikt worden om de hoeveelheid, grootte en morfologie van nanopartikels en structuur van polymeer-zilvernanocomposieten te bepalen.

2.1 Inleiding

In deze bronnenstudie wordt gestart met het definiëren wat nanopartikels en nanocomposieten zijn. Vervolgens worden de synthesesmethoden van 0D-nanocomposieten beschreven met korte informatie rond de recyclagemogelijkheden. Daarna wordt het uitlogingsfenomeen behandeld. En als laatste wordt de "state of the art" van meetmethoden beschreven.

2.2 Wat zijn nanopartikels?

Een nanopartikel is een zeer klein deeltje waarvan de grootte van minstens één dimensie tussen 1 en 100 nm ligt. Deze partikels zijn met het blote oog niet waarneembaar en vertonen eigenschappen die soms verschillen van hun grotere micro- en macrovarianten [2]. Deze verschillen in materiaaleigenschappen zijn te wijten aan de toename van de oppervlakte-volume verhouding, waardoor de atomen aan het oppervlak de interacties van het partikel met de omgeving anders bepalen [3]. Door dit fenomeen kunnen nanopartikels verschillende optische, fysische en chemische eigenschappen bezitten, waaronder specifieke lichtabsorptie, verhoogde adsorptie en katalytische activiteit [10]. Bovendien neemt de toxiciteit toe met afnemende grootte van nanopartikels, omdat kleinere nanopartikels de cellen makkelijker kunnen doordringen en beschadigen. In dit onderzoek worden vooral zilvernanopartikels bestudeerd die voornamelijk zorgen voor antimicrobiële eigenschappen van kunststoffen.

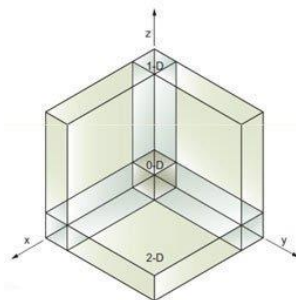
Net zoals andere nanopartikels worden zilvernanopartikels in verband gebracht met nadelen voor het milieu, de mens en het dier. Verschillende studies tonen aan dat de zilvernanopartikels meer toxisch zijn dan zilverionen voor prokaryote cellen [11]. Zilver zorgt dat de bacteriën geïnactiveerd worden door te interageren met hun enzymen, eiwitten of desoxyribonucleïnezuur (DNA) om celdeling te verminderen [11].

De zilverpartikels kunnen ook binden aan bacteriële cellen die een negatieve lading bezitten om de werking van het celmembraan te veranderen, waardoor bacteriële groei belemmerd wordt [12]. Om die reden wordt nanozilver vaak gebruikt in verschillende materialen voor antibacteriële eigenschappen wat aanleiding geeft tot verhoogde blootstelling en bioaccumulatie. Keller et al. [13] melden dat 60 % van nanopartikels op gecontroleerde stortplaatsen opgesloten worden, terwijl 40 % hiervan opnieuw in de grond (20 %), watersystemen (15%) en lucht (5%) terecht komt. Verschillende in vitro studies hebben bovendien aangetoond dat zilvernano-partikels ook toxische effecten hebben voor eukaryote cellen (aquatisch en niet-aquatisch) [8]. Eveneens zijn er belangrijke aanwijzingen dat micro-organismen en planten nanopartikels kunnen accumuleren, wat zorgt dat grote hoeveelheden zilvernano-partikels terechtkomen in de voedselketen. Er zijn beperkte studies uitgevoerd rond de toxiciteit van nanopartikels op lange termijn voor het milieu en op de gezondheid van mens wat steeds meer zorgen baart [14], [15].

2.3 Wat zijn nanocomposieten?

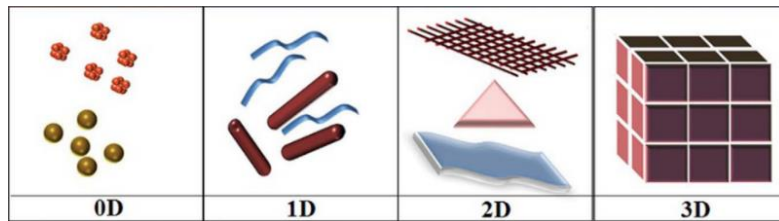
Composieten zijn materialen die bestaan uit verschillende samengevoegde componenten met als matrix of hoofdcomponent een kunststof, metaal of keramiek. Een vaak voorkomend voorbeeld van een composiet is hars met als versterkingsmateriaal glasvezel.

Een nieuw opkomende techniek is het combineren van (bio)polymeren met nanomaterialen om prestaties of eigenschappen van (bio)polymeren te verbeteren. Het uiteindelijk bekomen materiaal wordt een nanocomposiet genoemd. Nanocomposieten zijn materialen waarin één van de fasen een afmeting heeft binnen de nanoschaal. De nanomaterialen worden naargelang hun structuur vaak onderverdeeld in drie dimensies: 0D-, 1D-, 2D- en 3D-nanomaterialen (Figuur 2) [16]. De classificatie is gebaseerd op aantal dimensies van een materiaal dat buiten het bereik van nanoschaal (< 100 nm) vallen. De nuldimensionale (0D) nanomaterialen hebben afmetingen binnen de nanoschaal. Bij één-dimensionale (1D) nanomaterialen heeft één dimensie een afmeting die groter is dan 100 nm. In tweedimensionale (2D) nanomaterialen liggen twee dimensies buiten de nanoschaal. En bij driedimensionale (3D) nanomaterialen zijn alle drie dimensies groter dan 100 nm, omdat de nanopartikels een cluster vormen met elkaar.



Figuur 2: Classificatie van nanoschaaldimensies [16]

Meestal vallen sferische nanopartikels onder de klasse van 0D-nanomaterialen (Figuur 3). Voorbeelden van 1D-nanomaterialen zijn nanodraden, nanostaafjes en nanobuisjes met een dikte binnen het bereik van nanoschaal. Onder 2D-nanomaterialen vallen grafeennanosheets, nanofilms en nanolagen. 3D-nanomaterialen zijn bijvoorbeeld bulkpoeders en bundel van nanodraden en sferische nanopartikels [17].



Figuur 3: Schematische weergave van nanomaterialen met verschillende dimensies (0D, 1D, 2D en 3D) [17, p. 525]

Metaal(oxide-)nanopartikels behoren tot nuldimensionale nanomaterialen [18]. Enkele voorbeelden van metaal(oxide)nanopartikels zijn aluminium-, titaniumoxide-, ijzeroxide-, zinkoxide-, zilver- en silicananopartikels [19]. Aluminiumnanopartikels worden gebruikt als adsorptiemiddel om koolwaterstofverontreinigingen op te vangen die zich in de lucht bevinden. Titaniumoxidenanopartikels worden gebruikt in toepassingen zoals zonnebrandcrème, cosmetica, verven en coatings. Ijzeroxidenanopartikels worden vanwege hun magnetische eigenschappen gebruikt voor afvalwaterzuivering als adsorbens. Zinkoxidenanopartikels worden gebruikt in zonnepanelen als halfgeleider. Het gebruik van zilvernano-partikels in textiel, kleding en voedselverpakking als antibacteriële middel is de laatste tijd toegenomen. Silicananopartikels worden steeds meer gebruikt in medicijnafgiftesystemen als drager [20].

Koolstofnanopartikels worden toegepast in polymeermaterialen waardoor de elektrische geleidbaarheid van het materiaal toeneemt [21]. Ook worden koolstofnanobuisjes (1D-nanomaterialen) steeds meer gebruikt in veel industriële toepassingen zoals in auto's, sportuitrustingen en geïntegreerde schakelingen voor elektronische componenten. De koolstofnanobuisjes bevatten hexagonale netwerken van koolstofatomen in de vorm van een cilinder die zorgen voor hogere treksterkte, stijfheid, elektrische geleidbaarheid en warmtegeleidbaarheid.

Door metaal(oxide-)nanopartikels te combineren met synthetische polymeren of biopolymeren wordt een 0D-metaalnanocomposiet bekomen. Enkele voorbeelden waaronder polyvinylchloride-zinkoxide-, polymelkzuur-titaniumoxide-, PMMA-zilver- en cellulose-zilvernano-composieten worden ter illustratie verder toegelicht. De toepassing van nanozinkoxide-PVC-films als halfgeleider is het laatste decennium toegenomen. Omdat de zinkoxidenanopartikels zorgen voor betere elektrische geleidbaarheid en bepalen daarom ook de diëlektrische constante van het materiaal [22]. Dit maakt de toepassing als elektronentransportlaag in zonnepanelen zeer interessant [23]. Ook titaniumoxide bevattende nanocomposieten krijgen de laatste tijd veel aandacht. Omdat titaniumoxidenanopartikels de mechanische-, thermische-, fotokatalytische- en antimicrobiële eigenschappen van polymeren zoals polymelkzuur kunnen bepalen [24].

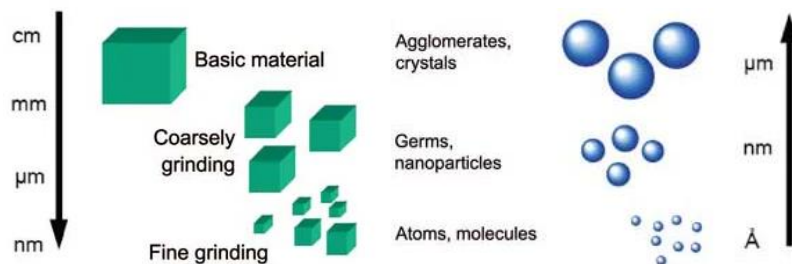
Zilver is het meest gebruikt antimicrobiële additief voor polymeren [25]. Daarom worden zilvernano-partikels gecombineerd met (bio)polymeren zoals cellulose die als voedingsverpakking dienen [26]. Daarnaast worden zilvernano-partikels ook gecombineerd met PMMA om microbiële aantasting van dit polymeer te voorkomen [27].

2.4 Synthesemethode van 0D-metaalnanocomposieten

In de voorgaande paragraaf werden verschillende voorbeelden van 0D-nanocomposieten aangehaald. In deze paragraaf worden de verschillende synthesesmogelijkheden van 0D-metaalnanocomposieten uit metaalnanopartikels beschreven.

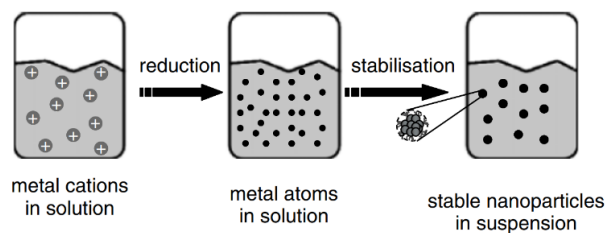
2.4.1 Synthese van metaalnanopartikels

0D-metaalnanocomposieten bestaan uit metaalnanopartikels. Om metaalnanopartikels te maken bestaan twee verschillende syntheses technieken, namelijk de top-down technieken en bottom-up technieken. Bij top-down technieken worden zeer kleine structuren geproduceerd uit grotere stukken materiaal (Figuur 4, links). Bijvoorbeeld worden op het oppervlak van een siliciumchip elektrische circuits gecreëerd door silicium te etsen. Een andere manier om nanopartikels te verkrijgen is malen van metalen. Bij bottom-up technieken ordenen atomen of moleculen zich via "self assembly" of natuurlijke proces zich in een structuur door chemische reductie, bijvoorbeeld door reductie van metaalzouten (Figuur 4, rechts).



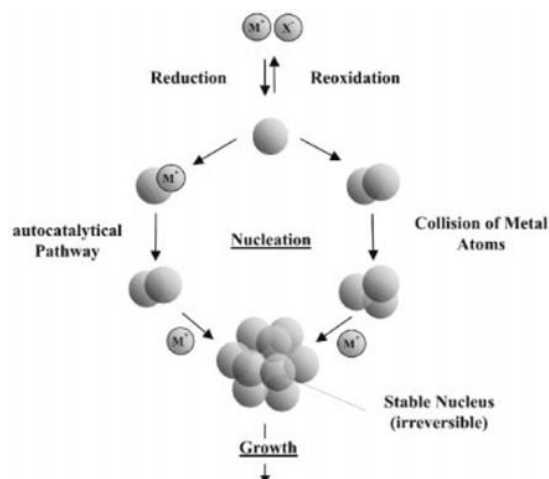
Figuur 4: Schematische weergave van mechanisch-fysisch (links) en chemisch (rechts) productie van nanopartikels [16]

In dit onderzoek wordt enkel de bottom-up techniek toegepast of meer specifiek de chemische reductiemethode die ook de Turkevich methode wordt genoemd. De bereiding van nanopartikels zoals platina, goud en zilver gebeuren voornamelijk door chemische reductie en chemische stabilisatie (Figuur 5) [28].



Figuur 5: Vorming van nanopartikels door reductie van metaalzout en stabilisatie [29, p. 289]

Turkevich heeft een mechanisme voorgesteld voor de synthese van goudnanopartikels en andere metaalnanopartikels. Het mechanisme is gebaseerd op nucleatie en groei die nog steeds geldt (Figuur 6) [30].



Figuur 6: Vorming van nanopartikels met reductiemethode [30, p. 2456]

In de eerste stap vindt de nucleatie plaats door het metaalzout te reduceren tot nulwaardige metaalatomen die botsen met andere metaalionen of metaalatomen. Hierdoor ontstaat een stabiele metaalnucleus die chemisch onomkeerbaar is. Als reductiemiddel kan gebruik gemaakt worden van natriumboorhydride (NaBH_4) of andere milieuvriendelijke alternatieven zoals ascorbinezuur, glucose of natriumcitraat. De diameter van de nuclei ligt meestal onder 1 nm, afhankelijk van de sterkte van metaal-metaalbinding en reductiepotentiaalverschil van het metaalzout en reductiemiddel. Nadat de metaalkernen gevormd zijn uit de oplossing vindt verdere groei plaats door afzetting van metaalionen op het oppervlak.

2.4.1.1 Invloed van reductiereagens

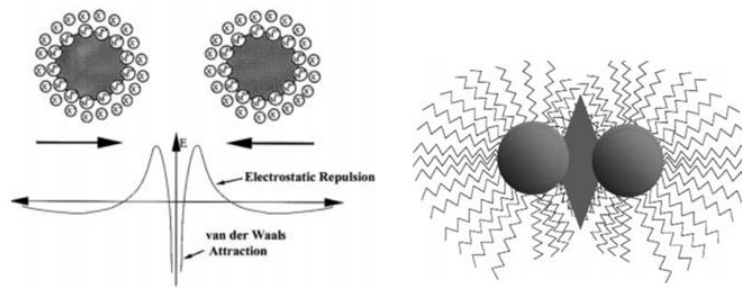
Het is bewezen in de literatuur dat het reductiereagens een belangrijke invloed heeft op de morfologie en grootte van metaalnanopartikels [31]. Er werd bovendien vastgesteld dat een sterker reducerende reagens leidt tot kleinere nanopartikels. Liu et al. [32] hebben gevonden dat bij de synthese van polyester-zilvernanocomposieten uit zilvernitraat met verschillende reductiereagentia de partikelgrootte volgende waarden aanneemt die in Tabel 1 zijn weergegeven.

Tabel 1: Invloed van verschillende reductiereagentia op de grootte van zilvernanopartikels in polyester-zilvernanocomposieten [32, p. 14]

Reagens	Gemiddelde diameter (nm)
n-Propanol	36,9
Ethanol	50,1
2-Butanol	51,7
Ethyleenglycol	53,5
Methanol	56,9
t-Butanol	60,8
Ethyleendiamine	77,0
2-Propanol	77,1
2-Amino-1-butanol	79,5
Ethanolamine	120,3

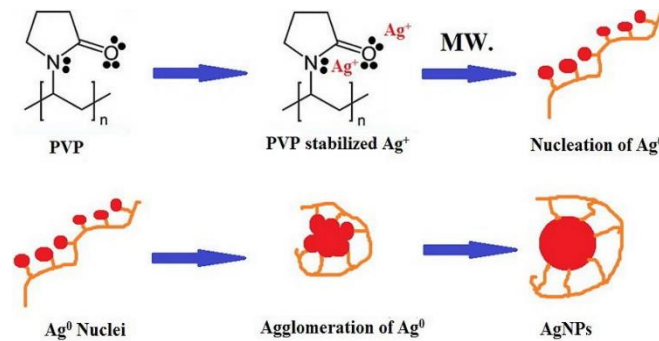
2.4.1.2 Invloed van cappingmiddel

Om secundaire nucleatie of agglomeratie te voorkomen zijn beschermende middelen of cappingmiddelen nodig die zorgen voor de stabilisatie van colloïdale metaaldeeltjes. Het cappingmiddel zorgt ook voor een gewenste grootte en goed gedefinieerde vorm [33]. De stabilisatie of de tweede stap in de synthese van nanopartikels kan op twee manieren plaatsvinden, namelijk door de elektrostatische stabilisatie of sterische stabilisatie. De elektrostatische stabilisatie is gebaseerd op de zogenaamde Coulomb-afstoting tussen de nanopartikels die veroorzaakt wordt door elektrochemische dubbellaag, en dus de ionen geadsorbeerd aan het partikeloppervlak bv. citraten en de overeenkomstige tegenionen (Figuur 7, links). Bij sterische stabilisatie fungeren organische moleculen op het metaaloppervlak als beschermende schilden, zoals bv. polyvinylpyrrolidon (PVP), polyvinylalcohol (PVA), gelatine en zetmeel (Figuur 7, rechts). Ook zorgen bv. organische liganden voor de modificatie van het metaaloppervlak waardoor de compatibiliteit met andere fase wordt vergroot [34]. De belangrijkste groepen van sterische stabilisatoren zijn polymeren en blokcopolymeren, fosfor-, stikstof- en zwavel-donoren (bv. fosfanen, aminen en thioethers), alcoholen met lange ketens en oppervlakte-actieve stoffen.



Figuur 7: Elektrostatische stabilisatie van nanopartikels (links) en sterische stabilisatie van nanopartikels (rechts) [30, p. 2456]

Xu et al. [35] hebben de invloed van het cappingmiddel polyvinylpyrrolidon onderzocht op de grootte en vorm van de zilvernanopartikels. Het is achterhaald dat bij een toenemende hoeveelheid PVP er meer kleine deeltjes gevormd worden. Omdat een groot aantal nucleï interageren met grote hoeveelheid PVP. Mogelijk cappingmechanisme wordt in Figuur 8 weergegeven.

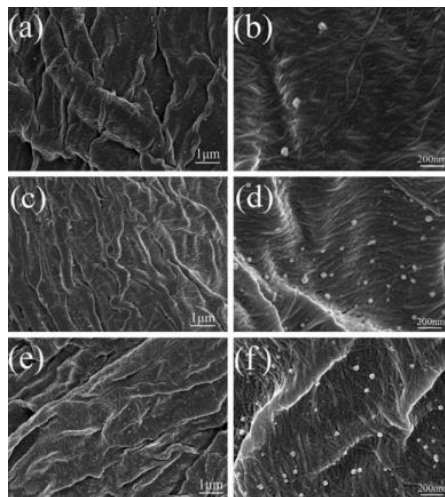


Figuur 8: Mogelijk vormingsmechanisme van zilvernanopartikels met PVP als stabilisator [36, p. 272]

Dit gebeurt voordat de verdere reductie begint, waardoor kleinere en meer bolvormige zilvernanopartikels gevormd worden. Daarnaast hebben Xu et al. [35] onderzoek gedaan naar het effect van de hoeveelheid PVP en zilvernitraat of metaalzoutdosering op de grootte, vorm en het aantal zilvernanopartikels. Hieruit blijkt dat bij een toenemende zilvernitraatdosering ook het nanopartikelgehalte toeneemt en het aantal zilverionen afnemen.

2.4.1.3 Invloed van zilvernitraatdosering

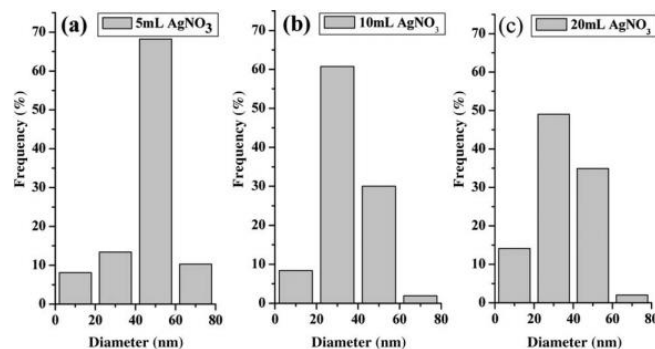
Figuur 9 toont de partikelmorfologie van zilvernanopartikels, gemeten bij verschillende zilvernitraatvolumes.



Figuur 9: Rasterelektronenmicroscopiebeeld van cellulose-zilvernanocomposieten bereid met verschillende zilvernitraatdoseringen (a) en (b) 5 ml, (c) en (d) 10 ml, (e) en (f) 20 ml [35, p. 2222]

Uit Figuur 9 kan afgeleid worden dat bij een zilvernitraatdosering van 5 ml met een concentratie van 0,01 M de nanopartikels kubisch van vorm zijn (Figuur 9a-b). Bij een zilvernitraatdosering van 10 ml wordt duidelijk waargenomen dat de zilvernanopartikels zowel de kubische als bolvormige vorm (Figuur 9c-d) hebben aangenomen. En bij een zilvernitraatdosering van 20 ml zijn zelfs meer bolvormige nanopartikels te zien (Figuur 9e-f).

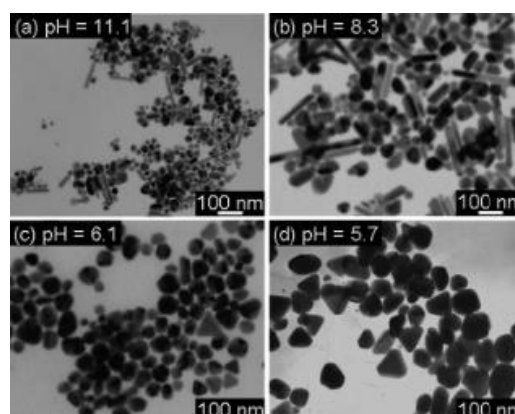
Figuur 10 geeft de deeltjesgrootteverdeling van de zilvernanopartikels weer bij verschillende zilvernitraatdoseringen. Bij een zilvernitraatdosering van 5 ml ontstaat een smalle deeltjesgrootteverdeling met een gemiddelde deeltjesgrootte van ongeveer 50 nm. Verder is te zien dat bij een zilvernitraatdosering van 10 ml zowel grote als kleine nanopartikels gevormd worden, dus een minder smalle deeltjesgrootteverdeling wordt bereikt. Bij een zilvernitraatdosering van 20 ml wordt een bredere deeltjesgrootteverdeling bereikt.



Figuur 10: Deeltjesgrootteverdeling bij verschillende zilvernitraatdoseringen [35, p. 2223]

2.4.1.4 Invloed van pH

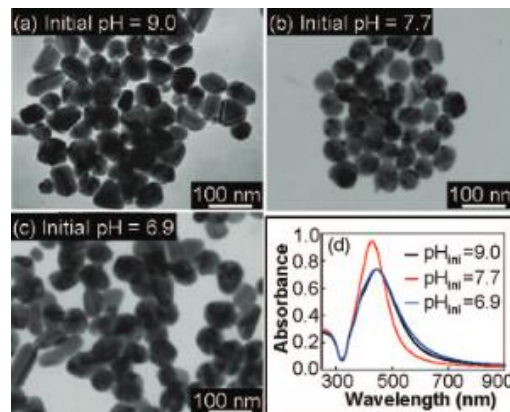
Ook de pH van het medium waarin de reductiereactie plaatsvindt heeft een invloed op de grootte en morfologie van zilvernanopartikels. Dong et al. [37] hebben onderzocht hoe de grootte en morfologie van zilvernanopartikels wordt beïnvloed door de pH van het medium in het bereik van 5,7-11,1 met citraat als reductiereagens. Bij een hoge pH wordt waargenomen dat de nanopartikels zowel een bolvormige als een staafvormige vorm hebben aangenomen als gevolg van de snelle reductie van precursorzilverionen, terwijl bij een lage pH de nanopartikels een driehoek- of polygoonvorm hebben aangenomen vanwege de tragere reductie die een invloed heeft op nucleatie- en groeiprocessen. Figuur 11 toont de morfologie van zilvernanopartikels gemeten bij verschillende pH-waarden.



Figuur 11: Transmissie-elektronenmicroscopiebeeld van zilvernanopartikels gemeten bij verschillende pH-waarden [37, p. 6574]

Daarnaast hebben Dong et al. [37] met verworven kennis over de pH afhankelijkheid van de partikelmorfologie een stapsgewijze reductiemethode ontwikkeld.

Door eerst te werken bij een hoge pH zal de nucleatie sneller verlopen. Vervolgens wordt in de volgende fase de pH verlaagd wat zorgt voor een trage groei en dus een meer bolvormige vorm. Figuur 12 illustreert de morfologie van zilvernanopartikels met verschillende initiële pH-waarden, waarbij aan het einde van de eerste fase een pH van 6,1 is ingesteld.



Figuur 12: Transmissie-elektronenmicroscopbeeld van zilvernanopartikels, gesynthetiseerd met stapsgewijze reductiemethode bij initiële pH-waarden van (a) 9,0, (b) 7,7 en (c) 6,9, en (D) UV-vis-absorptiespectra voor producten van a, b en c [37, p. 6575]

Na het achterhalen van de invloed van meest belangrijke parameters op de nanopartikelsynthese zullen verschillende synthesevoorbeelden uit de literatuur in onderstaande paragrafen besproken worden.

De eerste voorbeeldmethode is de werkwijze van Li et al. [38], waarbij een microgolfoven als verwarmingsmiddel is gebruikt voor de synthese van cellulose-zilvernanocomposieten. De unieke effecten van de microgolfoven zoals uniforme verwarming, hoge reactiesnelheid en energiebesparing maakt dit soort toepassing voordelig [39]. Bij deze methode is ethyleenglycol als reductiemiddel en cappingmiddel gebruikt.

Xu et al. [35] hebben een alternatieve methode gebruikt om het gebruik van ethyleenglycol te vermijden, omdat dit solvent of reductans nadelige effecten kan hebben bij de toepassing van nanocomposiet in medische sector. Glucose wordt naar voren geschoven als groen alternatief reductiemiddel met microgolfoven als ondersteunende verwarming en PVP als cappingmiddel. Bovendien wordt hierbij als oplosmiddel water gebruikt in plaats van organische oplosmiddelen dat een milieuvriendelijk alternatief is.

De derde voorbeeldmethode is de werkwijze van Gopiraman et al. [40], waarbij carboxymethylcellulose-zilvernanocomposieten bereid worden met natriumboorhydride als reductiereagens. Natriumboorhydride is een zeer sterke en effectieve reductans die schadelijk is voor de gezondheid van mens. Het kan schadelijk zijn bij inademing en in contact met water kunnen gassen vrijkomen die spontaan ontbranden [41]. Daarom zal deze methode in dit onderzoek niet aan bod komen. Een alternatieve en milieuvriendelijke methode om kleine nanopartikels te maken is de werkwijze van Khatoon et al. [42]. Bij deze werkwijze wordt zilvernitraat als zilverionprecursor gebruikt met trinatriumcitraat als reductiereagens en cappingmiddel. De synthese vindt plaats door het druppelsgewijs toevoegen van 0,002 M zilvernitraatoplossing aan een 0,02 M trinatriumcitraatoplossing van 25 ml bij een temperatuur van 70 °C in aanwezigheid van een magneetroeder.

Grote zilvernanopartikels kunnen met de methode van Maria et al. [43] gemaakt worden. Bij deze methode wordt het zilver bevattende bacteriële cellulosemembraan behandeld met 0,06 M ascorbinezuur als reductiemiddel en 0,2 m/V% gelatine als cappingmiddel in een waterige oplossing met een pH tussen 13 en 14. De reactie wordt uitgevoerd in ijsbad om temperatuursverhoging te voorkomen, zodat ascorbinezuur niet kan ontbinden en stabiel blijft.

Golubitskii et al. [44] melden dat ontbindingsnelheid van ascorbinezuur binnen het pH-bereik van 1,0-4,4 toeneemt en binnen het pH-bereik van 5,4-7,2 afneemt. Daarnaast melden verschillende studies dat ascorbinezuur boven 40 °C in aanwezigheid van zuurstof kan ontbinden [45].

2.4.2 Synthese van 0D-metaalnanocomposieten

Het laden van een (bio)polymeermatrix met metalen nanopartikels resulteert in (bio)polymeer-metaalnanocomposieten. Er bestaan verschillende methoden om metaalnanopartikels te opnemen in (bio)polymeren, maar deze zijn niet altijd even makkelijk toepasbaar op laboschaal. Daarom zijn drie relevante methoden geselecteerd uit de literatuur die relatief makkelijk kunnen toegepast worden: mengen van polymeren met metaalnanopartikels die voorafgaandelijk apart worden gesynthetiseerd, reductie van metaalzouten of complexen in aanwezigheid van polymeren en in situ polymerisatie met aanwezigheid van metaalnanopartikels [46].

Er zijn verschillende experimentele benaderingen in de literatuur gerapporteerd waarvan de belangrijkste in volgende paragrafen zullen besproken worden.

De eerste methode of de mengmethode wordt toegepast door Zeng et al. [47], om een hybridefilm van PMMA en polystyreen (PS) met zinkoxidenanopartikels te maken. De bereiding vindt in twee stappen plaats. In de eerste stap worden de zinkoxidenanopartikels verkregen uit een zinkoxidesuspensie via faseoverdracht en oppervlaktemodificatie. Bij de tweede stap worden de zileroxidenanopartikels gemengd met de polymeeroplossing in hetzelfde oplosmiddel, gevolgd door een verdampingsproces. Een alternatief voor de eerste methode is de werkwijze van Etemadi et al. [48], waarbij PMMA-zilvernanocomposieten bereid worden. In eerste instantie worden PMMA-pellets opgelost in tetrahydrofuraan en goed gemengd. Vervolgens worden aan dit mengsel zilvernanopartikels toegevoegd in aanwezigheid van cappingmiddel methoxypolyethyleenglycol. Hierna wordt methanol als antisolvent toegevoegd bij het volledige mengsel, waardoor het PMMA direct neerslaat met gevangen zilvernanopartikels in de polymeermatrix. Vervolgens worden de composieten gedroogd en vermalen tot fijne poeders. Uiteindelijk wordt hiervan een dunne film gemaakt door warm te persen, zo ontstaan goed gedispergeerde homogene nanostructuurfilmen.

De tweede methode wordt toegepast door Fujii et al. [4], waarbij de OH-groepen van cellulosebiopolymeren omgezet worden naar carboxylaatgroepen. Dit wordt gedaan door 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) gemedieerde oxidatie van cellulose [49]. De gevormde carboxylaatgroepen van cellulose interageren vervolgens sterker met zilverionen. Na het plaatsvinden van de reductie met een sterk reductans gebeurt de nucleatie en groei op de cellulose zelf, wat aanleiding geeft tot meer adsorptie van nanopartikels. Hierdoor verandert de kleur van cellulose van kleurloos naar geelbruin. Figuur 13 geeft het productieproces van cellulose-zilvernanocomposieten weer met de beschreven methode. Hierbij is de geoxideerde OH-groep weergegeven in het rood.



Figuur 13: Productie van cellulose-zilvernanocomposieten met behulp van TEMPO [4, p. 1919]

Een alternatief voor de tweede methode is de werkwijze van Siddiqui et al. [25], waarbij de reductie van zilver gebeurt in het bijzijn van PMMA. In eerste instantie wordt PMMA gemengd met dimethylformamide. Vervolgens wordt zilvernitraat apart gemengd met cappingmiddel Tween 80 en aan het polymeermengsel met reductiemiddel toegevoegd. Het cappingmiddel wordt gebruikt om de dispersiestabiliteit te verbeteren, agglomeratie tussen zilvernanopartikels te voorkomen en groei van zilvernanopartikels te regelen. PMMA's bezitten esterfuncties die zwak interageren (dipoolinteracties) met de nanopartikels. Hierdoor wordt de introductie van nanopartikels in PMMA polymeren bemoeilijkt [50]. Daarom is het nodig om een cappingmiddel te gebruiken voor de nanocomposietvorming mogelijk te maken. Hierdoor krijgt het gebruik van de capping naast het controleren van de vorm en grootte van het nanopartikel nog een bijkomende belangrijke functie, namelijk het verhogen van de compatibiliteit tussen het partikel en de gastmatrix waardoor een homogene dispersie mogelijk wordt gemaakt. Tween 80 bestaat uit een polaire kopgroep en een lange hydrofobe keten. De polaire kopgroep interageert als ligand met het zilverion en de hydrofobe staart creëert een afstotende kracht tussen de nanopartikels en een aantrekkingskracht met PMMA-ketens.

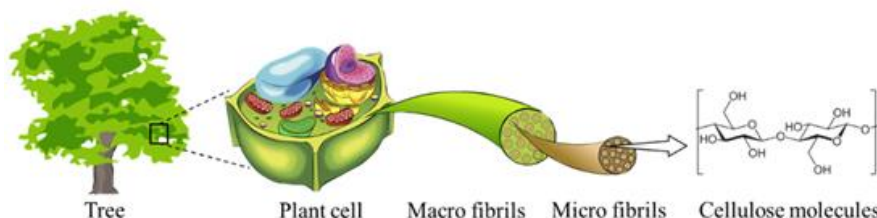
Er zijn ook in situ polymerisatietechnieken met nanopartikelvorming beschikbaar in de literatuur die in deze bronnenstudie niet aan bod komen [51], [52]. Deze synthesemethoden zijn eerder passend in een project met volledige synthesefocus waarbij vertrokken wordt van monomeren.

2.4.3 Gastmaterialen van 0D-metaalnanocomposieten

Gastmaterialen zijn (bio)polymeren die als matrix fungeren in (bio)polymeernanocomposieten. De gastmatrix of het gastmateriaal bepaalt de interactie met nanopartikels en dus ook de hoeveelheid geadsorbeerde nanopartikels. Er bestaan verschillende gastmaterialen, waarvan enkele in deze sectie besproken worden zoals biopolymeren cellulose, PLA en het synthetisch polymeer PMMA.

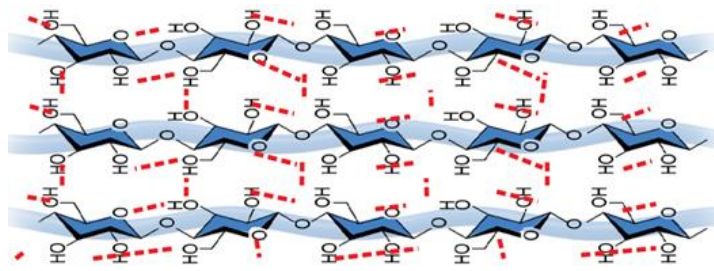
Tegenwoordig nemen duurzame alternatieven voor plastics zoals papieren zakken en kartonnen bakers die gemaakt zijn uit cellulose meer en meer de plaats in van plasticen zakken en bakers. Cellulose wordt voornamelijk gebruikt in de industrie om kleding, papier en karton te maken. Naast cellulose worden ook cellulose-esters vaak toegepast in de industrie als cellulose-acetaat onder de vorm van tandenborstelhandvatten, selectieve filtratiemembranen in de geneeskunde en in autolakken [4]. De productie van celluloseacetaat berust op esterificatie van cellulose [26].

Cellulose is een polysaccharide die bestaat uit 3000 of meer β -D-glucose-eenheden (via β -1,4-glucosidische bindingen) en wordt een biopolymeer genoemd vanwege de aanwezigheid van steeds herhalende suikerbouwstenen en vanwege zijn voorkomen in de natuur als hoofdbestanddeel van planten celwanden (Figuur 14). Net als menselijk bot zorgt cellulose in de vorm van een microvezelstructuur voor de stijfheid en sterkte van planten celwanden.



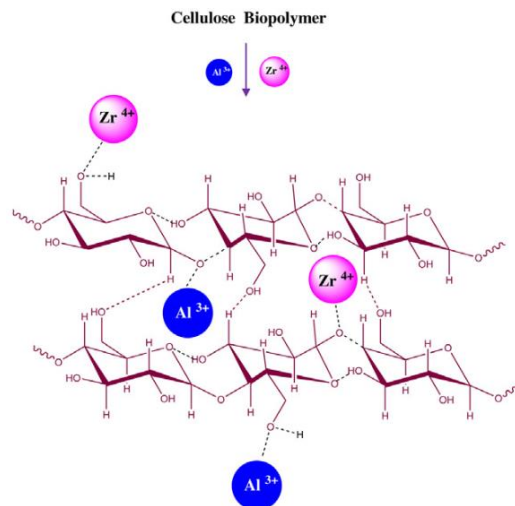
Figuur 14: Cellulose in planten of bomen [53, p. 3]

De mechanische sterkte van cellulose is te wijten aan intermoleculaire en intramoleculaire waterstofbruggen en Van der Waalsinteracties tussen de ketens (Figuur 15).



Figuur 15: Intermoleculaire en intramoleculaire waterstofbruggen tussen de celluloseketens [54, p. 48]

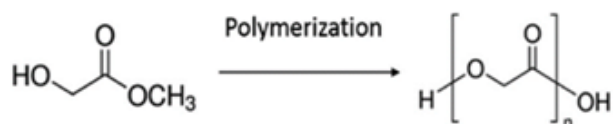
Het merkwaardige aan de compositiesynthese-experimenten van Xu et al. [35] was dat er geen agglomeratie is opgetreden bij stijgende zilvernitraatdosering. De verklaring hiervoor kan gevonden worden bij de elektrostatische interactie van cellulose met metaalkationen. Cellulose is een polysaccharide dat bestaat uit D-glucose met β -1,4-glycosidebindingen, waarbij telkens drie OH-groepen aanwezig zijn in elke glucose-eenheid (Figuur 15). De zilverionen worden geadsorbeerd door de aantrekkingskracht van elektronenrijke zuurstofatomen in OH-groepen en ethergroepen van cellulosebiopolymeer. Dit zorgt dat de zilverionen moeilijker kunnen bewegen en dus moeilijker gaan agglomereren. Figuur 16 toont de interactie van metaalkationen zoals aluminium- en zirkoniumionen met cellulosebiopolymeer.



Figuur 16: Schematische weergave interactie van metaalkationen zoals aluminium- en zirkoniumionen met cellulosebiopolymeer [55, p. 1329]

De groeiende vraag naar vers voedsel met langere houdbaarheid en de behoefte aan bescherming tegen ziekten die door voedsel overgedragen worden hebben geleid tot de ontwikkeling van antimicrobiële voedselverpakkingen of actieve voedingsverpakkingen [56]. De combinatie van metaalnanopartikels en biopolymeren zoals cellulose blijkt goed te werken. Door zilvernanopartikels met antibacteriële, antischimmel-, antigist- en antivirale werking te combineren met een biologisch afbreekbaar materiaal zoals cellulose, wordt een duurzame biopolymeernanocomposiet bekomen. Het probleem is dat de toxiciteit van zilvernanopartikels op het menselijk lichaam niet volledig achterhaald is. Daarom worden actieve voedingsverpakkingen op een voorzichtige manier gereguleerd door de voedselveiligheidsautoriteiten van de Europese Unie en de Verenigde Staten.

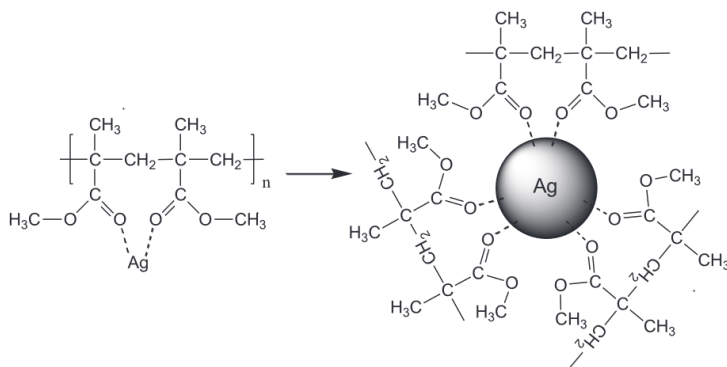
PLA is een biodegradeerbaar en recyclebaar bioplastic dat wordt gebruikt in medische, verpakking- en textielvezeltoepassingen [57]. PLA is een thermoplastisch biopolymeer gemaakt uit hernieuwbare organische bronnen zoals maïszetmeel of suikerriet. Glucose (dextrose) uit deze organische bronnen wordt door bacteriën omgezet naar melkzuur en na polymeriseren in de industrie naar polymelkzuur (Figuur 17).



Figuur 17: Polymelkzuur [58, p. 65]

PLA wordt toegepast als gastmateriaal, omdat PLA van nature geen antimicrobiële eigenschappen bezit met daarnaast slechte thermische eigenschappen en lage taatheid. Door PLA met metaalnanopartikels zoals titaniumoxide te combineren, kunnen de eigenschappen van PLA verbeterd worden en eigenschappen zoals temperatuurrestantie, verbeterde taatheid en resistentie tegen bacteriële aantasting worden bekomen.

Onder grote verscheidenheid aan polymeren, is PMMA een bijzonder geschikte materiaal om als gastmatrix te fungeren voor metaalnanopartikels vanwege zijn uitzonderlijke eigenschappen zoals transparantie, hardheid en krasbestendigheid [59]. Daarom wordt plexiglas, gemaakt uit PMMA, ter vervanging van silicaglas gebruikt. Ook wordt PMMA vanwege zijn biocompatibiliteit toegepast als vullingen voor tandholten en als botcement. Door PMMA en zilvernanopartikels te combineren in de vorm van nanocomposieten kan PMMA antimicrobiële eigenschappen bezitten (Figuur 18) [27]. Dit voorkomt enerzijds de microbiële aantasting van polymeren en anderzijds worden de micro-organismen geïnactiveerd.



Figuur 18: PMMA-zilvernanocomposiet [52, p. 260]

2.4.4 Recyclage van 0D-metaalnanocomposieten

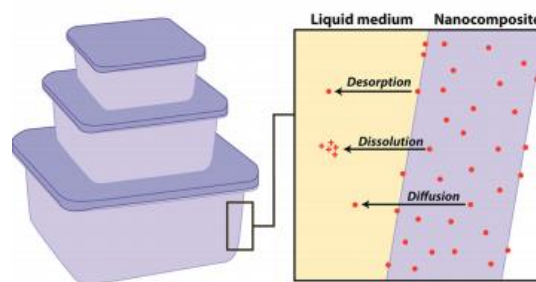
Een andere grote uitdaging is de recyclage van polymeernanocomposieten. De nanopartikels in kunststof bemoeilijken zowel de chemische als mechanische recyclage. De partikels zullen zich ophopen in de reactor (pyrolyseproces) of in oplosmiddel samen met recyclaten (solvolyseproces). In het laatste geval worden ze dan verwijderd door een andere processtap, afhankelijk van het soort polymeer kan het polymeer gekristalliseerd worden (zuivering) of andere mechanische-thermische scheidingstechnieken (filtratie, centrifugeren, verdampen van oplosmiddel, ...) kunnen toegepast worden voor het verwijderen. Er wordt dus vooral gebruik gemaakt van conventionele scheidingstechnieken met een hoge energiebehoefte. Alternatieve methoden zijn het gebruik van een magnetisch veld, pH- en thermisch reagerende materialen, antisolventen en colloïdale partikels [60]. De genoemde alternatieven zijn efficiënte en effectieve methoden voor de recyclage van nanopartikels, maar niet elk is even praktisch om toe te passen. De meest gebruikte techniek tussen opgesomde alternatieven is het gebruik van magneten om zilveroxidenanopartikels te kunnen scheiden uit complexe matrixen [61].

2.5 Leaching van nanopartikels uit OD-metaalnanocomposieten

Het uitlogingsfenomeen van nanopartikels is onwenselijk voor kunststoffen die in de voedingsindustrie gebruikt worden als verpakking. Ook bij andere toepassingen waarbij er sprake is van menselijk contact zoals bv. speelgoed of meetmaterialen wordt uitlogingsfenomeen best vermeden omwille van de toxiciteit. Dit project focust zich op het vrijkomen van nanopartikels, daarom is het zeker belangrijk om bepaalde inzichten te verkrijgen in de uitlogmechanismen die bij nanocomposieten kunnen optreden.

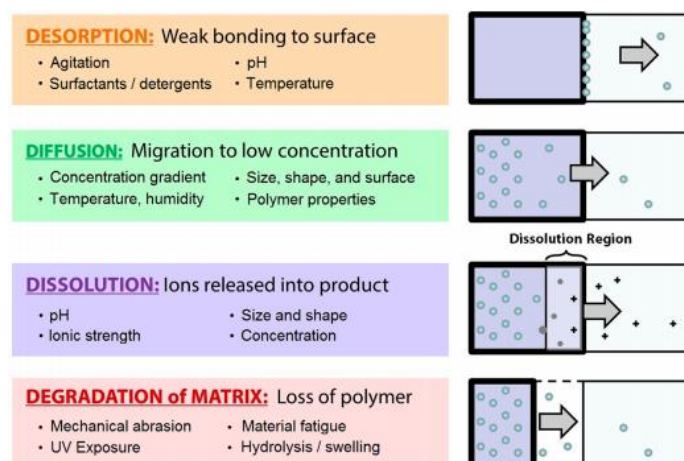
Er kunnen verschillende uitlogingsfenomenen ontstaan afhankelijk van het soort (bio)polymeer. Bij cellulose zullen de nanopartikels zich voornamelijk afzetten op het vezeloppervlak waardoor desorptie plaatsvindt bij uitlogingsexperimenten. Terwijl bij thermoplastische polymeren zoals PMMA de nanopartikels zich diep in de structuur kunnen bevinden en dus eerst moeten diffunderen naar het oppervlak alvorens ze in de omgeving kunnen vrijgesteld worden. Daarom is het interessant om beide polymeren te gebruiken voor de synthese- en uitlogingsexperimenten.

De nanopartikelleaching kan op twee manieren plaatsvinden, namelijk door passieve mechanismen met behoud van matrixintegriteit en mechanismen die gerelateerd zijn aan matrixdegradatie. Het eerste mechanisme kan plaatsvinden als gevolg van oplossingsgedrag, diffusie of oppervlaktedesorptie (Figuur 19) [2]. Bij het tweede mechanisme worden de nanopartikels door de beschadiging van het gastmateriaal de nanopartikels vrijgesteld.



Figuur 19: Passieve vrijgave van nanopartikels uit nanocomposietmaterialen naar vloeistofmedium [2, p. 2]

De toegepaste externe condities voor de vrijgave van nanopartikels kan van mild tot agressieve leaching leiden. Een milde conditie zorgt dat de matrix intact blijft en dus enkel een passieve vrijgave plaatsvindt. Terwijl een agressieve afbraak met ontleding zorgt voor ontbinding en chemische interacties die zijn toepassing vindt bij bv. solvolyse en recyclage [62]. Noonan et al. [63] hebben de vier uitlogmechanismen bestudeerd en achterhaald welke effecten bij de uitloging een belangrijke rol spelen (Figuur 20).



Figuur 20: Vier potentiële uitlogmechanismen bij contact van nanocomposieten met externe vloeistof [62, p. 4]

Desorptie vindt vooral plaats aan het oppervlak van een nanocomposietmateriaal. Dus meestal bij coatings waarbij nanopartikels vooral aanwezig zijn aan de interfase van het nanocomposietmateriaal en het externe medium. De externe invloeden die zorgen voor de leaching van nanopartikels bij desorptie zijn: pH, lading van ion, aanwezigheid van verontreinigde stoffen, temperatuur, vloeistofsnelheid, schuringen en trillingen. De mate van desorptie is afhankelijk van de adhesiesterkte van nanopartikels, waarover niet veel informatie beschikbaar is in de literatuur.

Diffusie is het meest uitgesproken fenomeen voor de leaching van nanopartikels uit thermoplastische nanocomposieten. Wanneer geladen gastmaterialen in contact komen met voedsel ontstaat migratie vanuit gastmateriaal naar externe medium. Dit gebeurt voornamelijk doordat de nanopartikels die aanwezig zijn in nanocomposieten voor voedseltoepassingen goed gedispergeerd zijn in de polymeermatrix en diep in de structuur zitten. De diffusie van nanopartikels lijkt sterk op moleculaire diffusie, maar is niet dezelfde door de sterke interactie van polymeermatrix met nanopartikels. Hierdoor is modellering aan de hand van de wet van Fick niet mogelijk. De diffusie van nanopartikels is afhankelijk van fysische en chemische eigenschappen van de nanocomposieten zoals polariteit, grootte en vorm, de concentratie van nanopartikels, de polymeermatrixeigenschappen zoals de dichtheid, polariteit en additieven, en externe condities zoals druk en temperatuur.

Het oplossingsgedrag ontstaat doordat de metaalnanopartikels terug metaalionen vormen. Volgens Noonan et al. [63] bestaat er een onduidelijkheid rond de vraag of de nanopartikels door diffusie naar het oppervlak van een nanocomposiet migreren en dan omgezet worden naar ionen of er eerst een desorptie plaatsvindt vanuit het oppervlak en dan pas ionisatie. Bij het oplossingsgedrag spelen vooral de volgende parameters een rol: de pH, de reductiepotentiaal, de lading van het ion, de partikelgrootte, de temperatuur en het gehalte aan opgeloste zuurstof.

De degradatie van polymeermatrix is een fenomeen dat optreedt wanneer de externe opgelegde omstandigheden zorgen voor het mechanisch of chemisch uiteenvallen van de nanocomposiet. Mogelijke fenomenen die hiertoe aanleiding geven zijn bijvoorbeeld slijtage, verhitting, UV-straling, zwellen en hydrolyse. Deze laatste zorgt dat de eigenschappen van het polymeer veranderd worden waardoor de vrijgave van nanopartikels mogelijk wordt. Hydrolyse kan plaatsvinden bij nanocomposieten die bijvoorbeeld vervaardigd zijn uit biopolymeren wanneer deze in contact komen met water of zuur. De degradatie kan ook plaatsvinden doordat bijvoorbeeld titaniumoxide een reactief oxidans kan vormen in aanwezigheid van UV-straling en zo de nanocomposiet kan degraderen.

De matrixstructuur, morfologie en chemische samenstelling van zowel de nanocomposiet als de leachingomgeving hebben een belangrijke invloed op de migratie. Huang et al. [64] hebben achterhaald dat de zilvernanopartikels kunnen migreren van een, uit polyethyleen gemaakte, plastic zak naar oplossingen die water, zuur, alcohol of vet bevatten. Bij het onderzoek zijn de matrixeigenschappen van de plastic zak niet vermeld die de migratie van nanopartikels beïnvloeden. Daarnaast wordt waargenomen dat de hoeveelheid vrijgekomen zilvernanopartikels stijgen met de opslagtijd en temperatuur. Het onderzoek van Von Goetz et al. [65] heeft bovendien uitgewezen dat zilvernanopartikelvrijgave voornamelijk plaatsvindt vanuit de bovenste laag van het plastic, waardoor de migratie binnenin het plastic minimaal is. Bovendien hebben Von Goetz et al. [65] met gebruik van single particle inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie (SP-ICP-MS) achterhaald dat de totale hoeveelheid vrijgekomen zilvernanopartikels sterk afhankelijk zijn van de externe invloed. Hierbij werd ontdekt dat de zilvervrijgave het hoogst is bij azijnzuur en laagst bij olijfolie als uitlogingsmedium.

Het onderzoek van Neubauer et al. [66] naar de vrijgave van ijzer(III)oxidepigment nanopartikels uit verschillende polyethyleenmatrixen bevestigt dat de matrix de meest kritische factor is voor de afgifte van nanopartikels.

Ook Ruggiero et al. [67] hebben onderzoek gedaan naar de afgifte van ijzer(III)oxidenanopartikels maar bij acryl- en melamine coatings (autolakken). Het onderzoek heeft aangetoond dat de verschillende eigenschappen van nanopartikels zoals de nanopartikelgrootte, soort materiaal en kleur geen significante invloed hebben op het leachinggedrag. Echter bleek dat polymeermatrix het meest doorslaggevende factor was voor de migratie als gevolg van matrixdegradatie.

2.6 State of the art: analytische methodologie

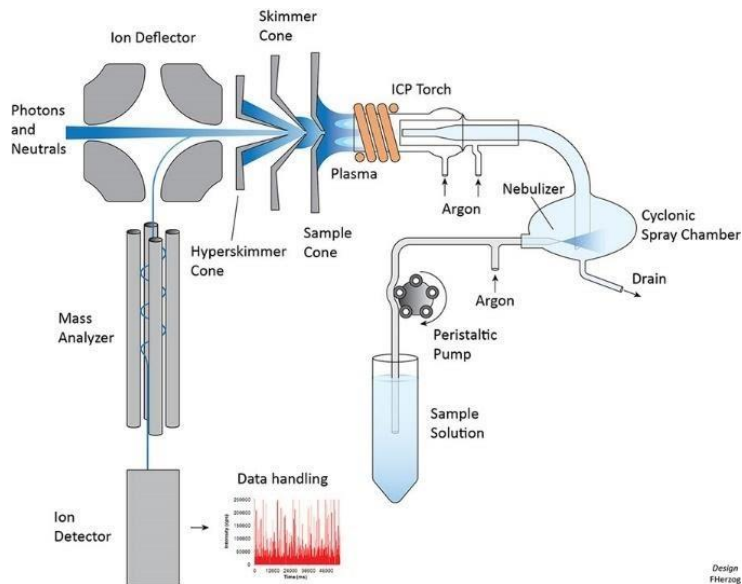
Er zijn nog maar weinig effectieve methoden beschikbaar voor de karakterisering van nanopartikels in complexe matrices. Het gevolg hiervan is de niet achterhaalde blootstelling aan nanopartikels.

Verschillende onderzoeken bepalen de vrijgegeven concentraties metalen aan de hand van inductief gekoppelde plasmamassaspectrometrie (ICP-MS). Maar met deze techniek kan geen onderscheid gemaakt worden tussen de opgeloste ionen en vrijgestelde nanopartikels, aangezien deze in de staalvoorbereiding ook worden opgelost. Hierdoor ontstaan grote onduidelijkheden over het uitloogmechanisme.

Daarnaast is er een verschil tussen de antibacteriële activiteit van de opgeloste metaalionen en metaalnanopartikels. Verschillende artikels suggereren dat de antibacteriële activiteit van metaalnanopartikels (klein en rond) groter zijn dan van metaalionen [68]. Deze eigenschap kan te wijten zijn aan het doordringvermogen van de nanopartikels en de interactie met bacteriële DNA. Dit geeft aanleiding tot het sterven van de cellen. Een andere oorzaak kan te wijten zijn aan de adhesie van nanopartikels op het negatief geladen celoppervlak, waardoor de werking van de celwand en het membraan verstoord wordt [69].

Er wordt steeds meer onderzoek gedaan naar de grootte en de bepaling van de hoeveelheid nanopartikels aan de hand van een meer accurate methode, zoals de SP-ICP-MS [70]. Deze techniek is verder ontwikkeld door Pace et al. [71] en Degueldre et al. [72], waardoor mogelijk is om op een zeer nauwkeurige manier nanopartikelconcentratie en -grootteverdeling te bepalen. Om inzicht te krijgen in de werking van een SP-ICP-MS wordt eerst de werking van de meer conventionele ICP-MS-techniek beschreven. Te analyseren stalen worden in de ICP-MS-techniek eerst voorbehandeld in zuren en vervolgens verdund en gefilterd zodat alle elementen zich uiteindelijk in homogene waterige oplossingen bevinden.

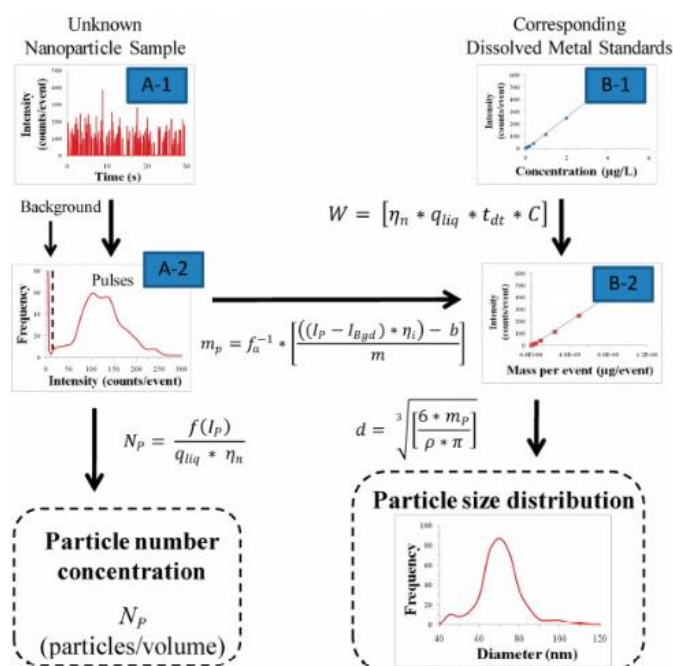
Een ICP-MS bestaat uit twee delen, namelijk het ICP-gedeelte en het MS-gedeelte (Figuur 21). De te analyseren oplossing wordt door een peristaltische pomp aangezogen en verstoven met behulp van een vernevelaar in een cyclonische sproeikamer. De uitvoering van de sproeikamer zorgt dat de grotere aerosoldruppels afgevoerd worden. De kleinere aerosoldruppels komen vervolgens terecht in de plasmatoorts. Hierin wordt het monster gedevolteerd, geïoniseerd en geïoniseerd. Vervolgens komen deze ionen terecht in een plasma/vacuüm interface die bestaat uit een *sample cone*, *skimmer cone* en *hyperskimmer cone*. Deze interface bewerkstelligt een stapsgewijze drukreductie tussen de cones. Het doel van de interface is het extraheren van een representatieve hoeveelheid monster, waarbij centrale gedeelte van het geëxpandeerde plasmagas en ionen kunnen passeren, wat ook zorgt voor ionfocussing. Hierna passeren de ionen de Quadrupool Ion Deflector. In de vierpolige iondeflector vindt de scheiding plaats tussen de positief geladen ionen, neutrale species en fotonen om achtergrondruis te verminderen. De vierpolige iondeflector draait de ionenbundel 90°, waarbij de positieve ionen geleid worden naar massaspectrometer. In Figuur 21 is een quadrupoolmassaspectrometer weergegeven. De quadrupool bestaat uit vier staven van metaal die door het aanleggen van een combinatie van DC- en AC-voltages de ionen met verschillende massa/valentie-verhoudingen scheidt. De detectie van ionen gebeurt met een elektronenvermenigvuldiger. De elektronica sommeert en slaat het totale signaal op van iedere massa (m/z), waarbij een massaspectrum wordt bekomen.



Figuur 21: Inductief gekoppelde massaspectrometer (ICP-MS) [73]

Om nanopartikels te bepalen wordt gebruik gemaakt van single particle instelling (Syngistix Nano Application Module) van ICP-MS. De meettijd (dwell time) en stabilisatietijd (settling time) is bij de SP-ICP-MS van de grootteorde milliseconde (< 10 ms) in tegenstelling tot de conventionele ICP-MS waarbij de meettijd en stabilisatietijd van de grootteorde seconde (0,3-1 s) zijn. Dit is noodzakelijk omdat enkel op deze manier de kans op het missen van een nanopartikel minimaal is. Daarnaast meet de SP-ICP-MS één massa/valentie-verhouding om interferentie met andere elementen te voorkomen.

Figuur 22 geeft de werkwijze van SP-ICP-MS weer om de hoeveelheid nanopartikels te bepalen in een onbekende staal, uitgedrukt in aantal partikels per volume-eenheid. De SP-ICP-MS kan daarnaast ook de partikelgrootteverdeling meten, uitgedrukt in nanometer. Hoewel de SP-ICP-MS nanopartikels kan meten, zijn er enkele uitdagingen die moeten overwonnen worden. Om de grootte van nanopartikels te bepalen worden drie belangrijke aannames gedaan. De eerste is dat de partikelsamenstelling bekend is, de tweede is dat de partikels sferisch van vorm zijn en de derde is dat de ionisatie-efficiëntie 100 % is.



Figuur 22: Bepaling van partikelconcentratie en -grootteverdeling in een onbekende staal [71, p. 9362]

De bepaling van partikelconcentratie en -grootteverdeling wordt gedaan door het onbekende nanopartikelstaal te meten samen met de corresponderende opgeloste metaalstandaarden. De curves A-1 en B-1 uit Figuur 22 worden door het meettoestel gegeven. De massa opgeloste metaalionen die binnenkomen in het plasma (W) worden bepaald door te vermenigvuldigen met transportefficiëntie (η_n), staaldebiet (q_{liq}), meettijd (t_{dt}) en concentratie (C). De transportefficiëntie en het staaldebiet worden manueel bepaald en ingegeven, terwijl de concentratie door het toestel gemeten wordt en de meettijd vast staat. Na het achterhalen van de transportefficiëntie kan uit een onbekende nanopartikelstaal de partikelhoeveelheid en -grootteverdeling bepaald worden (Figuur 22).

De resulterende kalibratiecurve van opgeloste metaalionen (curve B-2 uit Figuur 22) relateert de signaalintensiteit (counts/10 ms) aan een totale massa die per event van 10 ms in het plasma wordt getransporteerd. De diameter van het partikel wordt dan bepaald aan de hand van vgl. 1 uit de partikelmassa, in de veronderstelling dat de partikels perfecte sferen zijn. Hierna kan de grafiek van partikelgrootteverdeling bepaald worden door de partikeldiameter uit te zetten in functie van partikelfrequentie (aantal pulsen/s).

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 * m_p}{\rho * \pi}} \quad (1)$$

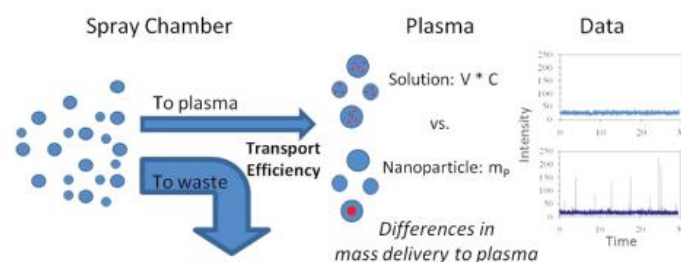
d = partikeldiameter (nm)
 m_p = partikelmassa
 ρ = partikeldichtheid

Vervolgens kan de partikelhoeveelheid bepaald worden via vgl. 2. Op curve A-2 in Figuur 22 wordt de partikelfrequentie in functie van signaalintensiteit weergegeven. Door het totaal aantal pieken te aflezen en te delen door staaldebiet en transportefficiëntie wordt het partikelaantal bepaald.

$$N_p = \frac{f(I_p)}{q_{liq} * \eta_n} \quad (2)$$

N_p = aantal partikels (partikels/ml)
 q_{liq} = staaldebiet (ml/min)
 $f(I_p)$ = totaal aantal pieken
 η_n = transportefficiëntie
 I_p = intensiteit van elke individuele puls (counts/event)

Het staaldebiet wordt bepaald door peristaltische pomp los te koppelen van de sproeikamer en gedurende bepaalde tijd een bepaalde hoeveelheid volume op te vangen. De transportefficiëntie wordt gedefinieerd als de verhouding van de hoeveelheid analyt die het plasma binnenkomt en de hoeveelheid opgezogen analyt. Door deze term in rekening te brengen wordt het verlies aan analyt in rekening gebracht dat optreedt tijdens het transport van vernevelde suspensie door de sproeikamer (Figuur 23).



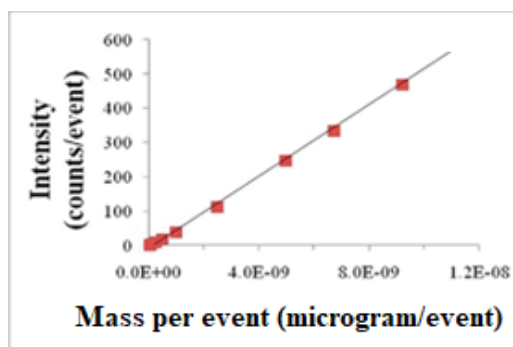
Figuur 23: Volumeverlies tijdens transport van vernevelde suspensie [71, p. 9361]

Bij klassieke ICP-MS-metingen wordt de transportefficiëntie niet bepaald, omdat de standaard ICP-MS enkel de opgeloste metaalconcentratie meet en dus daardoor zijn de verliezen van analyt in de sproeikamer niet belangrijk (gemeten concentratie in het plasma = aangevoerde concentratie). De SP-ICP-MS maakt echter een conversie op basis van de absolute hoeveelheid metaalnano-partikels die aangevoerd worden (massa gebaseerd), waardoor de massabalans belangrijk wordt. Er zijn twee veelgebruikte methoden om de transportefficiëntie van SP-ICP-MS te bepalen. Bij de eerste methode wordt de transportefficiëntie bepaald aan de hand van partikelgrootte. Terwijl bij de tweede methode de transportefficiëntie bepaald wordt met behulp van de hoeveelheid partikels of partikelfrequentie (Tabel 2).

Tabel 2: Methoden om transportefficiëntie te bepalen [71, p. 9365]

	Methode 1: partikelgrootte	Methode 2: partikelfrequentie
Bekende parameters	Partikelgrootte	Partikelhoeveelheid
Gemeten parameters	Staaldebiet en piekintensiteit (kalibratiecurve voor nanopartikelstandaarden en opgeloste metaalionstandaarden)	Staaldebiet en puls-frequentie
Belangrijkste vergelijkingen	$\eta_n = \frac{m_{diss}}{m_{NP}}$	$\eta_n = \frac{f(I_p)}{q_{liq} * N_p}$

In de eerste methode worden de nanopartikelstandaarden met een bekende partikelgrootte gemeten. Hierbij wordt een kalibratiecurve met monodisperse nanopartikelstandaarden opgesteld, waarbij de intensiteit van ionenwolk (geïoniseerde partikels) in functie van deeltjesmassa (massa per event) wordt weergegeven (Figuur 24).



Figuur 24: Kalibratiecurve van monodisperse nanopartikelstandaarden [71, p. 9362]

Vervolgens wordt door de puntenwolk een regressielijn getekend met als resultaat vgl. 3.

$$Y = m_{NP}(W) + b \tag{3}$$

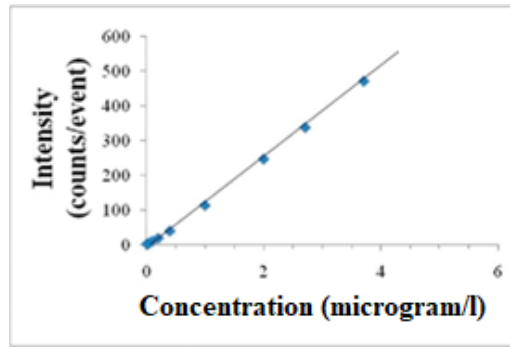
$Y = \text{meetrespons (counts/10ms)}$

$W = \text{massa per event } (\mu\text{g/event})$

$b = \text{signaal van achtergrondruis}$

$m_{NP} = \text{helling kalibratiecurve van monodisperse nanopartikelstandaard}$

In de tweede stap wordt een kalibratiecurve opgesteld met de opgeloste metaalionstandaarden (Figuur 25).



Figuur 25: Kalibratiecurve van opgeloste metaalionstandaarden [71, p. 9362]

Vervolgens kan door elke opgeloste standaardconcentratie te vermenigvuldigen met het staaldebiet en de meettijd, de totale massa die de sproeikamer binnenkomt voor elke event berekend worden (vgl. 4).

$$W = q_{liq} * t_{at} * C \quad (4)$$

q_{liq} = staaldebiet (ml/ms)

t_{at} = meettijd (ms/event)

C = opgeloste standaardconcentratie ($\mu\text{g/ml}$)

W = massa per event ($\mu\text{g/event}$)

In vgl. 4 wordt er geen transportefficiëntie in rekening gebracht, daarom moet elke massawaarde nog vermenigvuldigd worden met de transportefficiëntie om de juiste massa in het plasma te verkrijgen. Dit kan wiskundig geschreven worden door de helling van de ijkcurve van opgeloste metaalstandaarden te delen door de transportefficiëntie (vgl. 5).

$$Y = \frac{m_{diss}}{\eta_n(W_{diss})} + b \quad (5)$$

Y = meetrespons (counts/10 ms)

W_{diss} = massa opgeloste metalen per meettijdsinterval

η_n = transportefficiëntie

b = signaal van achtergrondruis

m_{diss} = helling kalibratiecurve van opgeloste metaalionstandaarden

Uitgaande van gelijke transportefficiënties tussen de nanopartikelsuspensie en opgeloste metaalstandaarden en gezien de ionisatie-efficiëntie van de nanopartikelstandaarden 100 % zijn, moeten beide vergelijkingen equivalent zijn. Dus door de twee hellingen gelijk te stellen, blijkt de transportefficiëntie de verhouding m_{diss} en m_{NP} te zijn (vgl. 6).

$$m_{NP}(W) + b = \frac{m_{diss}}{\eta_n(W_{diss})} + b$$

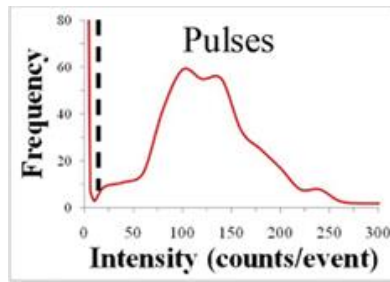
$$\eta_n = \frac{m_{diss}}{m_{NP}} \quad (6)$$

η_n = transportefficiëntie

m_{diss} = helling kalibratiecurve van opgeloste metaalionstandaarden

m_{NP} = helling kalibratiecurve van monodisperse nanopartikelstandaard

In de tweede methode wordt een nanopartikelstandaard gebruikt met bekende partikelhoeveelheid en -grootte om de transportefficiëntie te bepalen, waarbij de puls frequentie (aantal pulsen/s) van nanopartikelstandaard wordt gemeten (Figuur 26).



Figuur 26: Pulsfrequentiëcurve van nanopartikelstandaard [71, p. 9362]

Vervolgens worden de totaal aantal pieken, gemeten binnen de meettijd, ingevuld in vgl. 7 die de transportefficiëntie (η_n) geeft.

$$\eta_n = \frac{f(I_p)}{q_{liq} * N_p} \quad (7)$$

N_p = aantal partikels (partikels/ml)

q_{liq} = staaldebiet (ml/min)

$f(I_p)$ = totaal aantal pieken

I_p = intensiteit van elke individuele puls (counts/event)

Ook een rasterelektronenmicroscop (SEM) kan gebruikt worden om de grootte van zilvernano-partikels te bepalen uit SEM-afbeeldingen [74]. Om echter histogrammen van partikelgrootteverdeling te kunnen maken hebben Xu et al. [35] minstens 100 zilvernano-partikels gemeten. Hiernaast kan SEM ook de morfologie van nano-partikels bepalen. Fujii et al. [4] hebben om de gemiddelde zilvernano-partikeldiameter te meten een beeldanalyse uitgevoerd op de transmissie-elektronenmicroscopafbeeldingen (TEM-afbeeldingen). Hierbij zijn telkens 200 zilvernano-partikels gemeten met een beeldanalysesoftware.

Het nadeel van SEM en TEM is dat de meting enkel kan gebeuren met een vaste stof en dus in oplossing kan daardoor niet gemeten worden, waardoor de partikels mogelijk agglomereren voordat de meting plaatsvindt. Een veelgebruikte methode om nano-partikelgrootte te bepalen is de dynamische lichtverstrooiing technologie (DLS). Hierbij wordt de partikelgrootte bepaald door veranderingen in intensiteit van verstrooide laserlicht gedurende een bepaalde periode van een suspensie of oplossing te meten. Ook kan de grootte van een nano-partikel bepaald worden aan de hand van een UV-vis-spectrometer. De metaaldeeltjes zoals aluminium, goud en zilver bevatten vrije elektronen aan het oppervlak, die een collectieve oscillatiemodus of oppervlakteplasmonmodus vertonen aan de interfase van partikel en medium wanneer ze interageren met licht [75]. Bij een verschillende grootte zullen de vrije elektronen bij een andere frequentie resoneren, afhankelijk van de bewegingsvrijheid van elektronen en de ruimtelijke beperking opgelegd door de dimensies/geometrie van het nano-partikel [76]. Wanneer het zichtbare licht invalt en de golflengte overeenkomt met de oscillatiefrequentie, kunnen partikels ofwel het licht absorberen of verstrooien, wat voor de observatie van gekleurde partikels zorgt. Hierdoor zal een goudnano-partikel met bv. een grootte van 20 nm een rode kleur hebben [77]. Terwijl palladium of platinanano-partikels een zwarte kleur hebben en zilvernano-partikels een grijze of gele kleur geven. De metaalnano-partikels hebben dus een karakteristieke absorptiegolflengte in het UV-vis-gebied die gemeten kan worden met UV-vis-spectrometer, waarbij de golflengte aan de partikelgrootte wordt gerelateerd. Indien de nano-partikels veel groter zijn dan 100 nm zal de interactie van het metaal met de elektromagnetische straling steeds meer de traditionele wisselwerking tussen licht en bulkmetaaloppervlakken benaderen. Hierdoor zal het absorptiespectrum bredere banden vertonen overeenkomend met de lichtreflectie op glanzende metalen oppervlakken.

De structuur van polymeer-metaalnanocomposieten wordt geïdentificeerd aan de hand van fouriertransformatie-infraroodspectroscopie (FTIR). De vorm en kristalliniteit van metaalnanopartikels wordt bepaald met X-ray-diffractometer (XRD) [78]. De thermogravimetrische- en differentiële scanning calorimetrie analyses (TGA- en DSC-analyses) worden uitgevoerd om de thermische stabiliteit van polymeer-metaalnanocomposieten te onderzoeken [79]. Een TG-analyse wordt ook uitgevoerd om bijvoorbeeld de hoeveelheid zilvernanopartikels die geadsorbeerd worden door de cellulose te bepalen. Fuji et al. [4] hebben dit gedaan door het resterende massa te meten en te sommeren met het massaverlies van cellulose bij 900 °C. Het zilveragehalte van bijvoorbeeld cellulose-zilvernanocomposieten is door Xu et al. [35] bepaald met atoomabsorptiespectroscopie (AAS). Hierbij wordt het staal eerst opgelost in geconcentreerd salpeterzuur onder verwarming om vervolgens zilverionen te kunnen meten.

2.7 Resultaten van bronnenstudie

De resultaten van bronnenstudie geven aan dat er verschillende methoden zijn om cellulose-zilver- en PMMA-zilvernanocomposieten te bereiden. De parameters die een invloed hebben op de synthese van nanopartikels zijn respectievelijk reductiereagens, pH van het medium, reactietemperatuur, cappingmiddel, reactietijd en zilverdosering. Daarnaast is het belangrijk welk reductiereagens en cappingmiddel gekozen worden voor de synthese. Omdat elk reductiereagens een verschillende reductiepotentiaal bezit en dus minder of meer neiging heeft om elektronen af te staan aan zilverionen. Hiernaast heeft het soort cappingmiddel een invloed op de stabilisatie van het nanopartikel. Het reductiereagens zal vooral een invloed hebben op de grootte van nanopartikels, terwijl het cappingmiddel eerder een invloed heeft op de grootte, vorm en hoeveelheid van nanopartikels. De pH van het medium heeft invloed op vorm, nucleatiesnelheid en reductie. Bij hoge pH zal de reductie sneller verlopen. Een hoge zilverdosering zal ervoor zorgen dat de hoeveelheid nanopartikels en deeltjesgrootteverdeling toenemen. De hoge reactietemperatuur zal de reductiereactie sneller laten verlopen.

De parameters die een invloed hebben op de dispersie van nanopartikels in (bio)polymeren zijn de roersnelheid en de aanwezigheid van elektronegatieve zuurstofgroepen op het (bio)polymeer.

Er bestaan twee mechanismen om de gedispergeerde nanopartikels terug los te krijgen (leaching of uitloging) uit de polymeermatrix, namelijk de passieve mechanismen met behoud van matrixintegriteit (desorptie, diffusie en oplossingsgedrag) en mechanismen die gerelateerd zijn aan matrixdegradatie. Het uitlogingsfenomeen kan onwenselijk en schadelijk voor de gezondheid zijn, daarom is het achterhalen van de mate van leaching in verschillende matrixen belangrijk. Desorptie vindt plaats aan het oppervlak van nanocomposietmaterialen door de zwakke hechting van nanopartikels aan het oppervlak. Terwijl diffusie plaatsvindt van binnen naar buiten het nanocomposietmateriaal doorheen de polymeermatrix. Oplossingsgedrag ontstaat doordat de metaalnanopartikels oplossen waardoor ionen vrijkomen in het mediumproduct. De externe invloed voor de desorptie zijn roeren, pH- en temperatuurveranderingen en toevoeging van detergents. De externe invloed voor oplossingsgedrag is vooral van toepassing in zure omgevingen. Diffusie kan ontstaan door verschil in concentratie en temperatuurveranderingen, en is vooral van toepassing bij thermoplastische polymeren. De mechanismen die gerelateerd zijn aan matrixdegradatie zullen in dit onderzoek niet aan bod komen.

Er bestaan verschillende karakterisatietechnieken voor de bepaling van nanopartikelgrootte en de hoeveelheid nanopartikels waarvan de SP-ICP-MS tegenwoordig de meest accurate methode is.

2.8 Conclusie

Het blijkt dat er in de literatuur onvoldoende gedetailleerde informatie aanwezig is over de belangrijkste factoren die de uitloogmechanismen beïnvloeden bij verschillende (bio)polymeermatrixen. Bovendien is het niet duidelijk welke nanocomposieten (bv. synthetische polymeren of biopolymeren) de hoogste percentages aan nanopartikels vrijgeven. Er is ook onderzoek nodig naar de eigenschappen van nanopartikels (grootte, vorm, mate van dispersie en cappingmiddel) of eigenschappen van polymeren (molmassa, viscositeit, moleculaire structuur en additieven) die de uitloging van nanopartikels kunnen beïnvloeden. Een van de belangrijkste uitdagingen is het verkrijgen van gedetailleerde informatie over de parameters die de vrijgave van nanopartikels beïnvloeden aan de hand van juiste karakterisatietechnieken.

Hoofdstuk 3

Methodie-ontwikkeling voor synthese van cellulose-zilvernanocomposieten

3.1 Introductie

In de literatuur bestaan verschillende methoden om cellulose-zilvernanocomposieten te maken. In dit hoofdstuk wordt aan de hand van literatuur een eigen methode ontwikkeld om cellulose-zilvernanocomposieten met enerzijds kleine en anderzijds met grote zilvernanopartikels te synthetiseren. Hierdoor kan het leachinggedrag tussen cellulose-zilvernanocomposieten met verschillende nanopartikelgrootte bepaald worden, die in de literatuur niet volledig achterhaald is. Daarnaast wordt de cellulose bijkomend gefunctionaliseerd om de invloed van matrixmodificatie op de zilverretentie te bestuderen. Hiertoe worden leachingexperimenten uitgevoerd, waardoor bepaald kan worden of op deze manier meer of minder uitloging plaatsvindt.

3.2 Materialen en methoden van synthese-experimenten

In deze sectie worden de materialen en methoden die gebruikt zijn voor de synthese-experimenten beschreven. In eerste instantie wordt de synthesesmethode van grote en kleine zilvernanopartikels verduidelijkt. Vervolgens wordt beschreven op welke manier gesynthetiseerde zilvernanopartikels gedispergeerd worden in het biopolymeer.

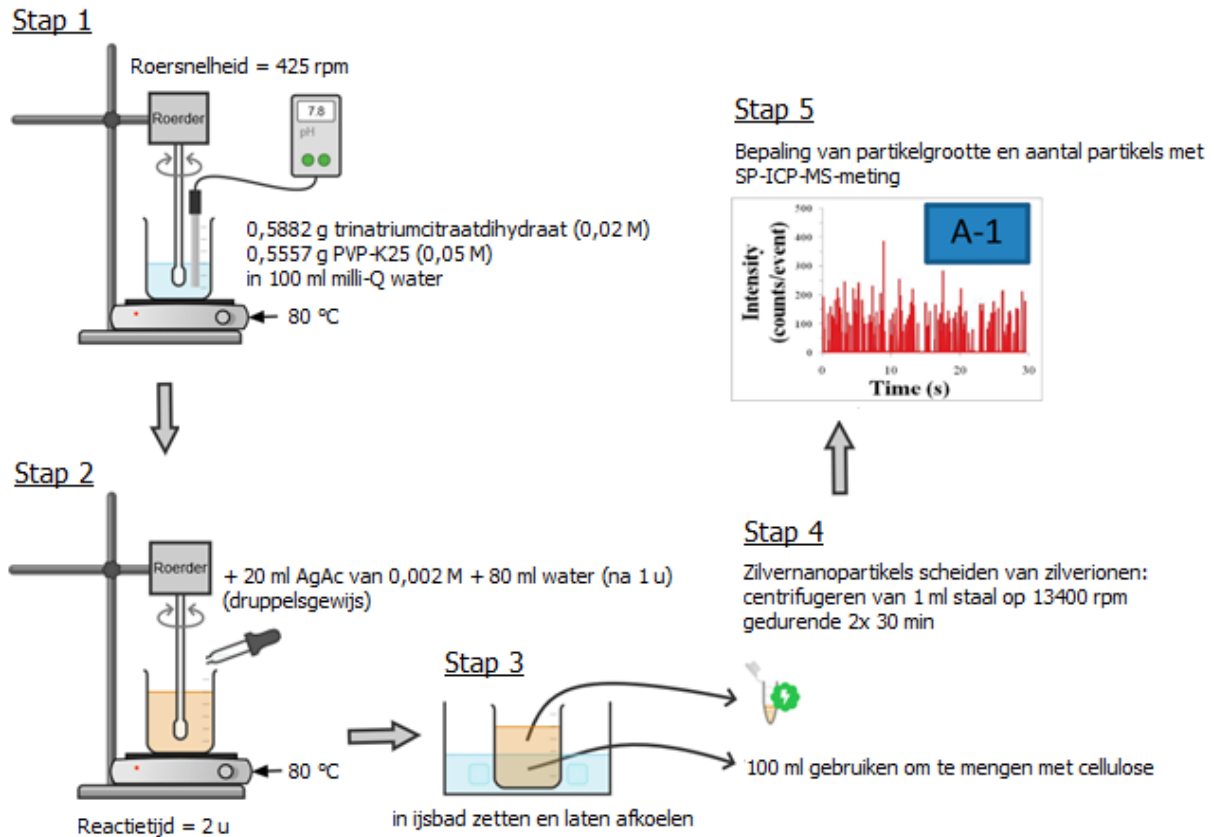
3.2.1 Bereiding van kleine en grote zilvernanopartikels

Voor de bereiding van zilvernanopartikels wordt de bottom-up techniek toegepast, waarbij zilveracetaat gereduceerd wordt in aanwezigheid van een reductiemiddel en vervolgens gestabiliseerd wordt met een cappingmiddel om agglomeratie te voorkomen. In dit project wordt voor de bereiding van zilvernanopartikels gebruik gemaakt van alternatieve milieuvriendelijke reagentia in tegenstelling tot agressieve chemicaliën die door de meeste onderzoekers gebruikt worden.

3.2.1.1 Bereiding van kleine zilvernanopartikels

Om kleine zilvernanopartikels te synthetiseren wordt de werkwijze van Khatoon et al. [42] als referentie genomen. In dit onderzoek werd de synthesesmethode van Khatoon et al. [42] herhaald met een groter reductiemiddelvolume. Hieruit blijkt dat de kleurverandering, die de omzetting naar zilvernanopartikels aanduidt, pas na een lange tijd plaatsvindt.

Daarom zijn de reactieomstandigheden aangepast om voor snellere reductie te zorgen. In eerste instantie wordt de temperatuur verhoogd tot 80 °C en vervolgens wordt een extra cappingmiddel polyvinylpyrrolidon (PVP) toegevoegd om te zorgen voor een effectievere incapsulering van gereduceerde metalen. Daarnaast wordt gebruik gemaakt van minder schadelijke alternatief zilveracetaat (Alfa Aesar, 99 %), omdat zilvernitraat zeer corrosief is. In Figuur 27 wordt de nieuwe synthesemethode van kleine zilvernanopartikels in een volume van 200 ml weergegeven.



Figuur 27: Zelfontwikkelde synthese- en meetmethode van kleine zilvernanopartikels

Als reductiemiddel wordt gebruik gemaakt van trinatriumcitraatdihydraat (Merck, > 99 %) en als cappingmiddel wordt PVP-K25 (Sigma-Aldrich) gebruikt. In de eerste stap van de synthese wordt 0,5882 g trinatriumcitraatdihydraat en 0,5557 g PVP-K25 afgewogen, en opgelost in 100 ml ultrazuiver water of milli-Q water (geleidbaarheid = 1,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bij 20,8 °C) met behulp van een roerder op 425 rpm. Hierbij bedraagt de pH meestal ongeveer 7,8. Vervolgens wordt de temperatuur van de oplossing die nu 0,02 M trinatriumcitraatdihydraat en 0,05 M PVP-K25 bevat verhoogd tot 80 °C. In de tweede stap van de synthese wordt 20 ml van 0,002 M zilveracetaatoplossing druppelsgewijs toegevoegd aan de oplossing. In Figuur 28 wordt de voorbeeldkleur van de bekomen nanopartikelsuspensie weergegeven.



Figuur 28: Illustratie van de kleur van de suspensie van kleine zilvernanopartikels

Nadat de kleur van de oplossing veranderd is na 1 u, wordt 80 ml milli-Q water toegevoegd. Hierna vindt de reactie gedurende 1 u verder plaats. In de derde stap van de synthese wordt de suspensie in een ijsbad gezet om de reactie stop te zetten en om verdere partikelgroei en agglomeratie te voorkomen.

In de vierde stap worden de niet-gereduceerde zilverionen en zilvernanopartikels van elkaar gescheiden door middel van microcentrifuge (Eppendorf MiniSpin) op 13.400 rpm gedurende tweemaal 30 minuten. Hierbij wordt 1 ml van de suspensie gebruikt, aangezien een kleine hoeveelheid staalvolume voldoende is voor een SP-ICP-MS-meting. Na de centrifuge zet een deel van de zilvernanopartikels zich af aan de wand van het epje zodat de opgeloste zilverionen kunnen uitgepipetteerd worden en vervangen worden door milli-Q water. Hierna wordt het epje gesoniceerd en gecentrifugeerd zodat de zilvernanopartikels terug in suspensie gaan. Figuur 29 toont de bekomen zilvernanopartikelsuspensie in het epje.



Figuur 29: Gescheiden kleine zilvernanopartikels door middel van microcentrifuge

Bovendien blijkt dat bij centrifugeren met grote volume zoals bv. 30 ml niet alle zilvernanopartikels zich afzetten aan de wand van het centrifugeerbuisje, waardoor de scheiding onvolledig is. Hierbij wordt verwacht dat de kleinste fractie van nanopartikels niet worden meegenomen, omdat deze minder makkelijk uitzakken door middel van centrifugatie. Daarnaast wordt verwacht dat agglomeraten van toegevoegde polymeren als cappingmiddel niet zullen uitzakken omwille van hun minder grote massa ten opzichte van zilverdeeltjes.

Uit het epje wordt 100 μ l gepipetteerd en 100.000x verdund. Vervolgens wordt het verdunde staal gemeten met de SP-ICP-MS. Meestal liggen de meest frequente partikelgroottes bij deze synthesemethode tussen 30 en 40 nm. De partikelgrootte bij de experimenten van Khatoon et al. [42] ligt tussen 20 en 30 nm.

3.2.1.2 Bereiding van grote zilvernanopartikels

Om grote zilvernanopartikels te maken wordt de methode van Maria et al. [43] als referentie gebruikt. In dit onderzoek wordt gekozen om de hoeveelheid ascorbinezuur te verlagen, omdat blijkt dat ascorbinezuur de pH van de oplossing sterk naar beneden haalt waardoor ontbinding en het heroplossen van zilver kan optreden. Daarnaast blijkt dat bij hoge pH zilveroxide kan gevormd worden, daarom wordt bij deze synthese gewerkt met een neutrale pH.

Figuur 31 geeft de nieuwe synthesemethode van grote zilvernanopartikels in 175 ml weer. In de eerste stap van de synthese wordt 0,15 g ascorbinezuur (Acros Organics, L-ascorbinezuur 99 %) samen met 0,10 g gelatine (Merck) opgelost op 40 °C en geroerd met magneetroerder in 50 ml milli-Q water. De temperatuur wordt verhoogd, omdat gelatine enkel oplosbaar is in water boven 35-40 °C [80]. Vervolgens wordt aan de oplossing 100 ml milli-Q water toegevoegd en de oplossing wordt daarna afgekoeld in het ijsbad (tweede stap). Na het afkoelen wordt de pH gemeten die 3,1 bedraagt, waarna de pH met natriumhydroxide ingesteld wordt op ca. 7. In de derde stap van de synthese wordt 10 ml zilveracetaat van 0,01 M druppelsgewijs toegevoegd aan de oplossing met kleurverandering naar grijs tot gevolg. Figuur 30 vergelijkt de kleur van zilvernanopartikeldispersie op basis van hun meest frequente grootte.



Figuur 30: Kleurvergelijking tussen kleine zilvernano-partikels (links) en grote zilvernano-partikels (rechts)

Ook bij de synthese van grote zilvernano-partikels worden de partikels gescheiden van niet-gereduceerde zilverionen. Hierbij wordt de microcentrifuge ingesteld op 2.000 rpm gedurende 15 minuten, vanwege de hogere massa van grote partikels vindt de scheiding makkelijker plaats dan kleine partikels [81]. De bezinkingsnelheid van een partikel bij straal r (v_r) in een centrifuge wordt berekend met vgl. 8. Hieruit kan besloten worden dat grote partikels met grote diameter en massadichtheid zorgen voor een hoge bezinkingsnelheid en dus voor een betere scheiding [82].

$$v_r = \frac{\omega^2 * r * D_p^2 * (\rho_p - \rho)}{18 * \mu} \quad (8)$$

ω = hoeksnelheid (rad/s)

r = straal (m)

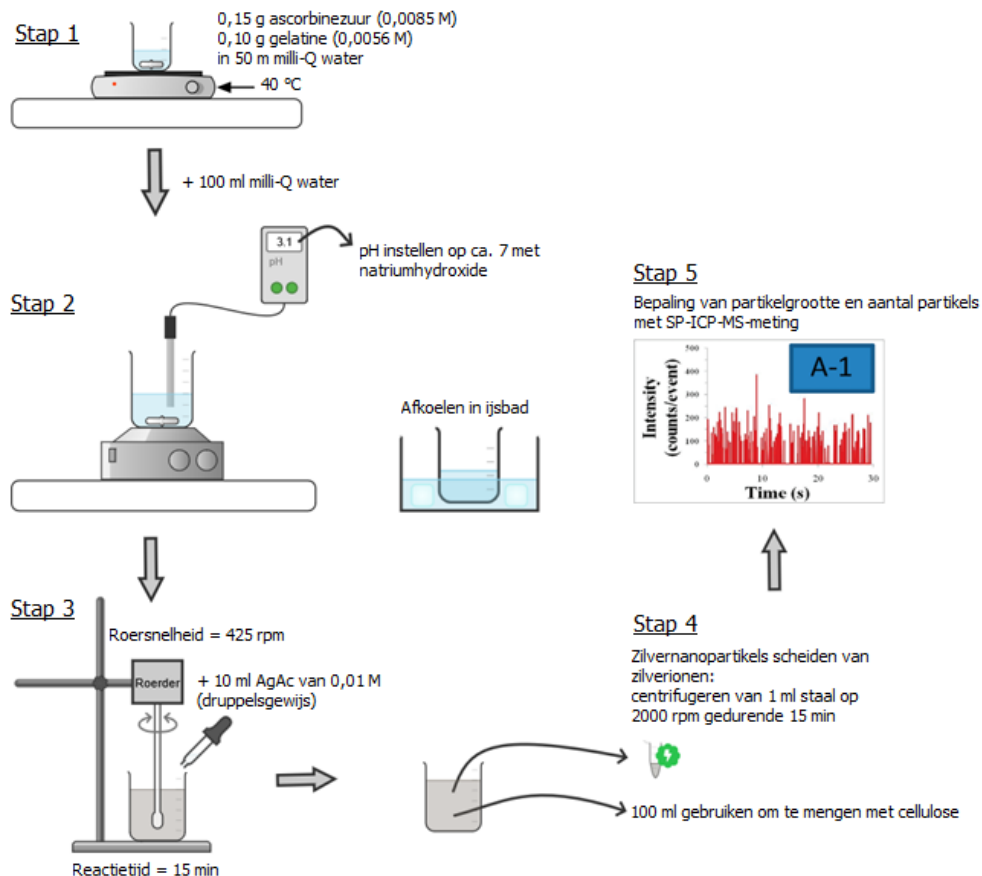
D_p = partikeldiameter (m)

ρ_p = densiteit van partikels (kg/m^3)

ρ = densiteit van fluidum (kg/m^3)

μ = dynamische viscositeit ($Pa * s$)

Figuur 31 geeft de synthesemethode van grote zilvernano-partikels weer.



Figuur 31: Zelfontwikkelde synthese- en meetmethode van grote zilvernano-partikels

De opgeloste zilverionen worden uitgepipetteerd en het afgezette deel van de nanopartikels wordt terug in suspensie gebracht door middel van milli-Q water (vierde stap). Ten slotte wordt een SP-ICP-MS-meting uitgevoerd op de gevormde zilvernano-partikels (vijfde stap). Bij deze synthesemethode liggen de meest frequente partikelgroottes tussen 65 en 115 nm. De partikelgrootte van het experiment van Maria et al. [43] bedraagt 85 nm.

3.2.2 Bereiding van cellulose-zilvernano-composieten

In dit onderzoeksproject worden vier verschillende cellulose-zilvernano-composietmodellen gesynthetiseerd: composieten van standaard cellulose met kleine of grote zilvernano-partikels en composieten van gefunctionaliseerde cellulose met kleine of grote zilvernano-partikels.

3.2.2.1 Bereiding van standaard cellulose

De cellulose die gebruikt wordt in de synthese is afkomstig van hardhout kraftpulp (Figuur 32).



Figuur 32: Hardhout kraftpulp

Papier gemaakt uit kraftpulp (= kraftpapier) is een stevige papersoort die gebruikt wordt in verschillende voedingsverpakkingen en papieren zakken. De naam kraftpapier is afgeleid van het Duitse woord kraft dat "sterkte" betekent in deze context. Er worden stukjes losgeplukt van het kraftpapier, om de cellulosebiopolymeren niet te breken en zoveel mogelijk heel te houden.

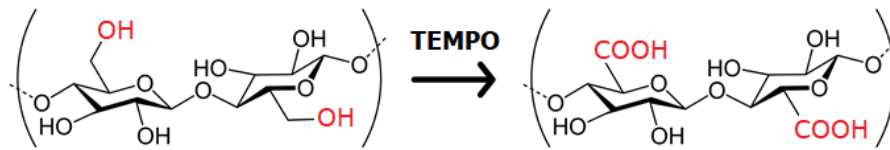
Vervolgens wordt 1 g van losgeplukte kraftpapier gemengd met magneetroerder in 70 ml milli-Q water gedurende één nacht (Figuur 33). Op deze manier zwelt de cellulose op zodat cellulosevezels onder roeren van elkaar losgekoppeld worden. Als laatste stap worden de cellulosevezels gefiltreerd en gedroogd aan lucht.



Figuur 33: Opzwellingsproces cellulose

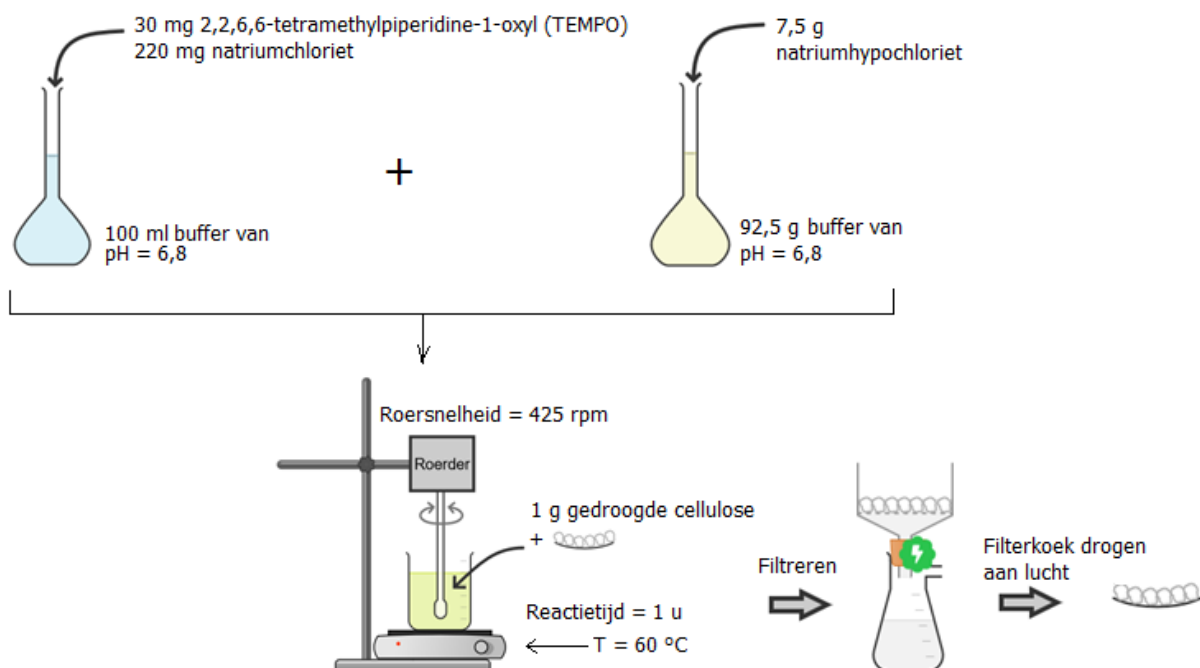
3.2.2.2 Bereiding van gefunctionaliseerde cellulose

In dit onderzoek wordt naast standaard cellulose ook gefunctionaliseerde of geoxideerde cellulose gebruikt. Hierbij worden de hydroxylgroepen op de C6-positie van cellulose selectief omgezet naar carboxylgroepen door middel van een oxidans (Figuur 34).



Figuur 34: Oxidatie van cellulose met TEMPO als oxidans

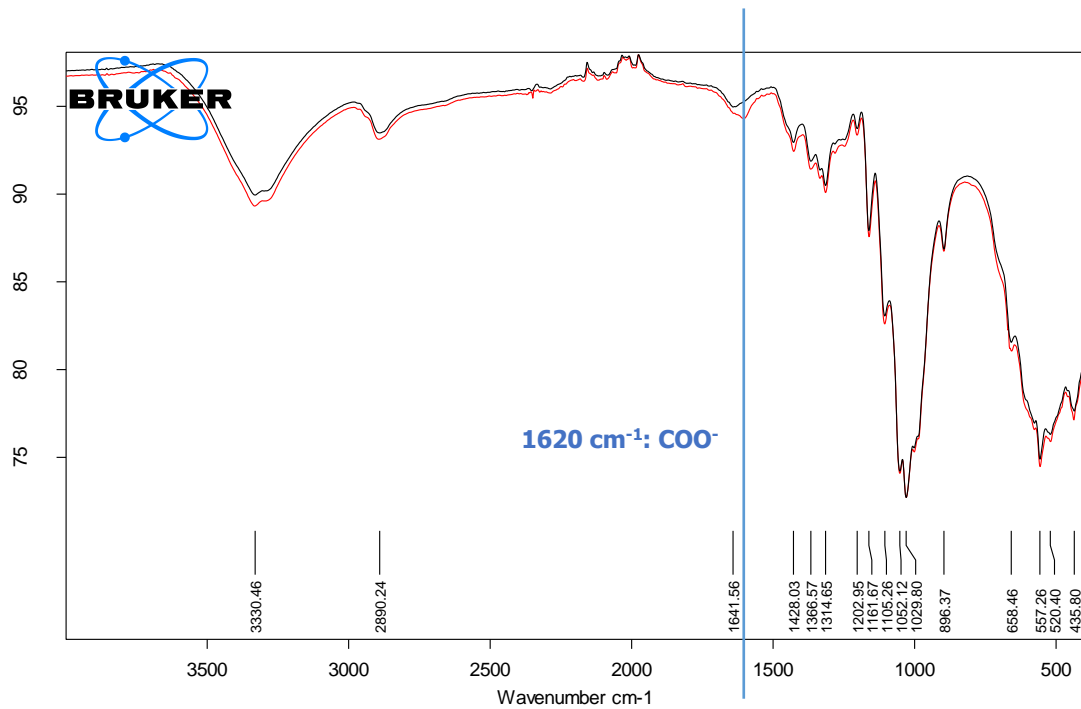
Om cellulose te oxideren wordt TEMPO als oxidans gebruikt. In Figuur 35 wordt het oxidatieproces van cellulose weergegeven, waarbij de methode van Fuji et al. [4] als referentie wordt gebruikt.



Figuur 35: Schematische weergave van TEMPO gemedieerde oxidatieproces van cellulose

In eerste instantie worden twee aparte oplossingen bereid. De eerste oplossing wordt gemaakt door 30 mg TEMPO (Sigma-Aldrich) en 220 mg natriumchloriet (Sigma-Aldrich, 80 %) op te lossen in 100 ml fosfaatbuffer met een pH van 6,8. De buffer wordt bereid door 9,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, > 99,5 %) en 6,4 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, > 99 %) op te lossen in 1000 ml milli-Q water. De tweede oplossing wordt gemaakt door 7,5 g zuivere javel of natriumhypochloriet te verdunnen in 92,5 g buffer. Vervolgens worden de twee oplossingen met elkaar gemengd met behulp van een roerder, waardoor de kleur van de nieuwe oplossing verandert naar lichtgeel. Hierin wordt de gedroogde standaard cellulose bijgevoegd. Daarna wordt de temperatuur verhoogd naar 60 °C en de oxidatiereactie vindt gedurende 1 u plaats op deze temperatuur. Na 1 u verandert de lichtgele kleur naar kleurloos, waarna de cellulose gefiltreerd en gedroogd wordt aan lucht.

Om de aanwezigheid van carboxylgroepen op de gefunctionaliseerde cellulose te bevestigen wordt een FTIR-meting uitgevoerd. In Figuur 36 worden de FTIR-curves van standaard cellulose (zwart) en gefunctionaliseerde cellulose (rood) met elkaar vergeleken. De blauwe lijn geeft de verhoogde absorptieband van carboxylaation bij 1620 cm^{-1} weer, die duidelijk niet aanwezig is bij de standaard cellulose. De toename in intensiteit is eerder beperkt te noemen, wat kan aangeven dat de oxidatie nog niet volledig heeft plaatsgevonden in de gegeven experimentele omstandigheden.

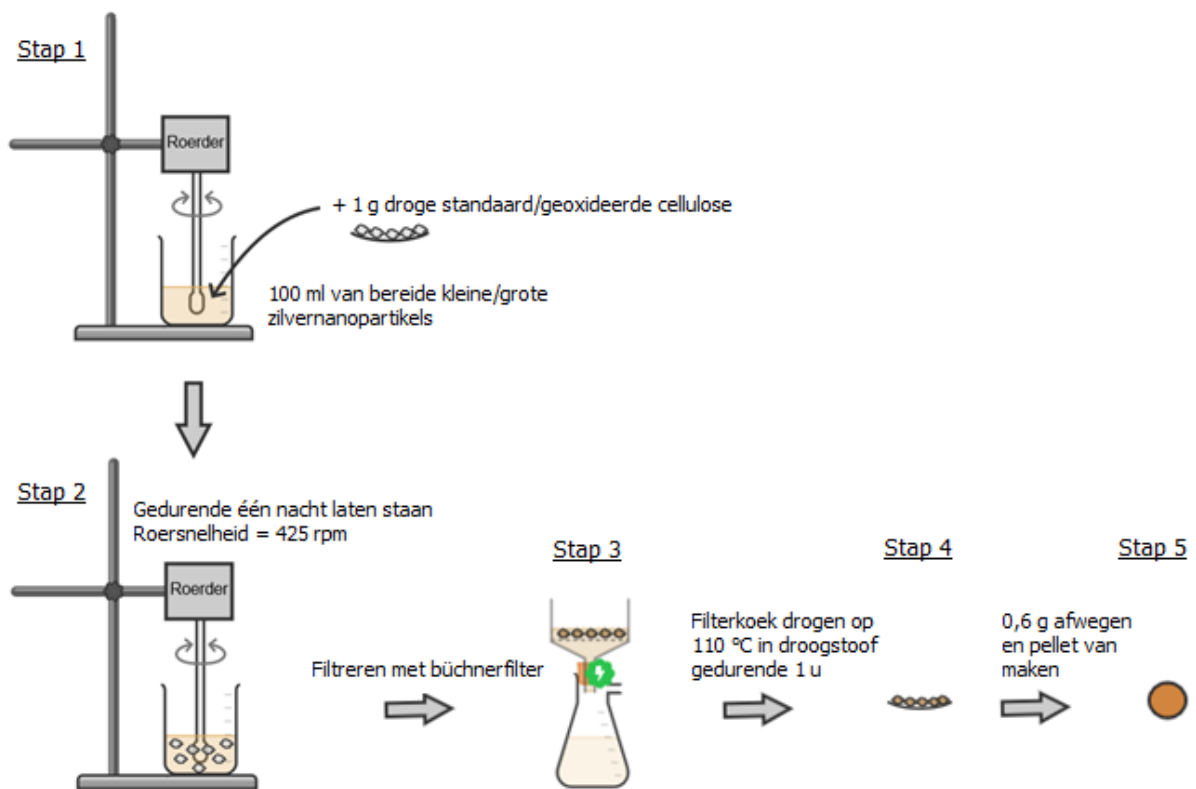


D:\Data\ACC2021\week16\invenioS\PTATR\GUCM1.3	staal 51	PtATR	20/04/2021
D:\Data\ACC2021\week16\invenioS\PTATR\GUCM1.0	staal 35 TEMPO	PtATR	20/04/2021

Figuur 36: FTIR-meting op standaard cellulose (zwart) en geoxideerde cellulose (rood)

3.2.2.3 Synthese van cellulose-zilvernanocomposieten

Figuur 37 geeft het algemeen syntheseproces van cellulose-zilvernanocomposieten weer.



Figuur 37: Schematische weergave van cellulose-zilvernanocomposiet synthese

In de eerste stap wordt 100 ml van bereide kleine of grote zilvernano-partikels gemengd met 1 g droge standaard of geoxideerde cellulose. Vervolgens vindt het mengen gedurende één nacht verder plaats op 425 rpm (tweede stap). Na het mengproces wordt de nanocompositie gefiltreerd met büchnerfilter (derde stap) en gedroogd op 110 °C in de droogstoof gedurende 1 u (vierde stap). Ten slotte wordt in de vijfde stap een representatieve hoeveelheid van de nanocompositie (0,6 g) afgewogen en geperst om uiteindelijk een pellet te bekomen met een reproduceerbaar oppervlak. Het persen gebeurt met Specac Manual Hydraulic Press (Figuur 38) bij een persmassa van 12.000 ton gedurende 5 minuten.



Figuur 38: Specac Manual Hydraulic Press

3.3 Resultaten

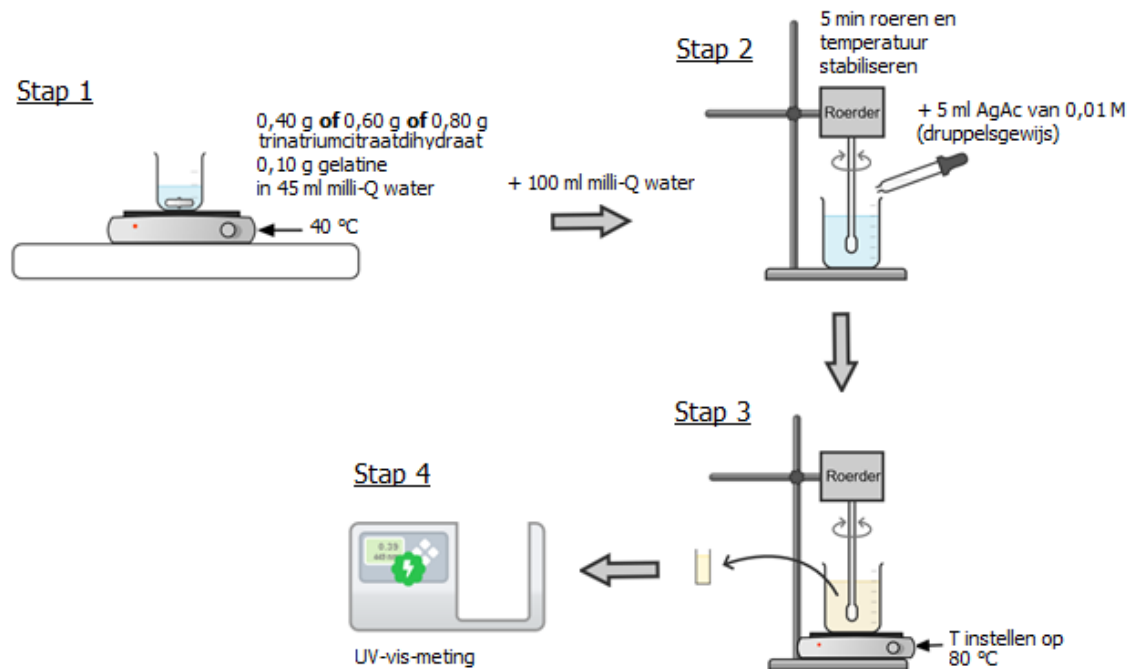
In deze paragraaf worden factor-voor-factor en factoriële experimenten uitgevoerd om de invloed van verschillende syntheseparameters op deeltjesgrootte, deeltjesgrootteverdeling en hoeveelheid nanopartikels te onderzoeken. De parameters die onderzocht worden zijn respectievelijk de doseringen van reductiemiddel, metaalzout en cappingmiddel. Daarnaast wordt ook de invloed van de reactietijd onderzocht.

3.3.1 Invloed van reductiemiddel

Natriumcitraat is een van de meest gebruikte reductiemiddelen in de literatuur en industrie om zilvernano-partikels te synthetiseren door reductie van zilverbzouten zoals zilvernitraat. Daarnaast is natriumcitraat ook een sterker reductans dan ascorbinezuur, waardoor in dit onderzoeksproject gewerkt wordt met natriumcitraat om kleine zilvernano-partikels te vormen en met ascorbinezuur om grote zilvernano-partikels te vormen [83]. De standaardreductiepotentialen (E_0) van de componenten bepalen de twee reactanten die nodig zijn voor de redoxreactie met succesvolle conversie. Hierbij moet de verandering in Gibbs vrije energie (ΔG_0) negatief zijn of het verschil in standaardreductiepotentialen moet equivalent zijn aan $\Delta E_0 > 0$. Het zilver met een grote elektropositieve reductiepotentiaal van $E_0 = + 0,799$ V [84] in water ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) kan dus elektronen opnemen van natriumcitraat met $E_0 = - 0,180$ V [85] en ascorbinezuur met $E_0 = + 0,350$ V [86]. Natriumcitraat heeft een grotere ΔE_0 dan deze van ascorbinezuur, wat aanleiding geeft tot een grotere reductiesnelheid en dus voor meer kernvorming en minder groei.

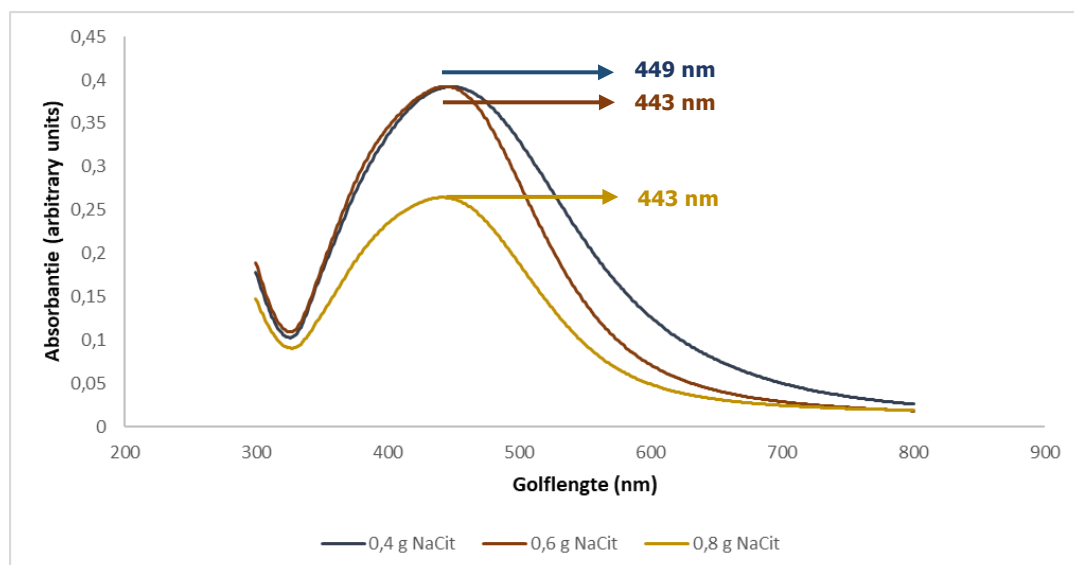
Om de invloed van hoeveelheid trinatriumcitraat als reductiemiddel en elektrostatische stabilisatiemiddel op de grootte van zilvernano-partikels te onderzoeken wordt een factor-voor-factor experiment uitgevoerd. Hierbij wordt enkel de hoeveelheid reductiemiddel driemaal gevarieerd, terwijl andere parameters constant blijven. In Figuur 39 wordt de synthesemethode weergegeven.

In de eerste stap van synthese wordt 0,40 g, 0,60 g of 0,80 g trinitriumcitraatdihydraat afgewogen samen met 0,10 g gelatine en opgelost in 45 ml milli-Q water op 40 °C. Vervolgens wordt in deze oplossing 100 ml milli-Q water toegevoegd. Na 5 minuten roeren en temperatuur te stabiliseren wordt 5 ml zilveracetaat van 0,01 M toegevoegd aan de oplossing. Daarna wordt de temperatuur ingesteld op 80 °C en de reactie vindt gedurende 1 u plaats. Ten slotte wordt een deel van de bekomen suspensie in een cuvet gedaan en gemeten met de UV-vis-spectrometer.



Figuur 39: Schematische weergave synthesemethode van factor-voor-factor experiment met variërende hoeveelheid reductiemiddel

Figuur 40 geeft de bekomen UV-vis-spectra van syntheses met een reductiemiddelmassa van respectievelijk 0,40 g, 0,60 g en 0,80 g trinitriumcitraatdihydraat weer.

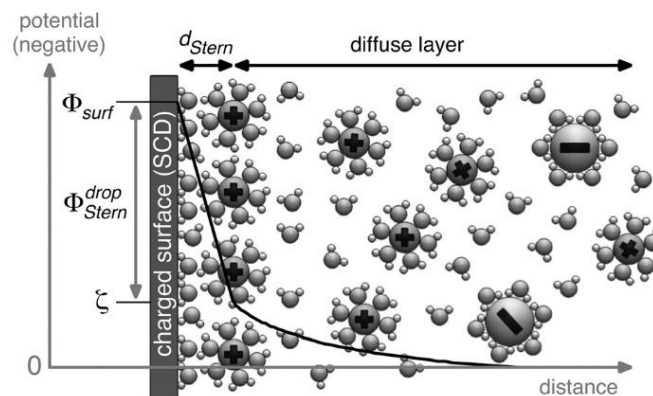


Figuur 40: UV-vis-spectra van syntheses met 0,40 g, 0,60 g en 0,80 g trinitriumcitraatdihydraat met een maximale golflengte (λ_{max}) van respectievelijk 449 nm en 443 nm

Uit Figuur 40 kan afgeleid worden dat de λ_{max} van grotere hoeveelheid citraat lichtjes verschoven ligt (blauw) dan voor kleinere hoeveelheid citraat (bruin en kaki geel).

De golflengteverschuiving kan te wijten zijn aan het toegenomen elektrostatische stabilisatie-effect van grotere hoeveelheid trinitriumcitraat, aangezien trinitriumcitraat kan dienen als reductans en als cappingmiddel, waardoor meer trinitriumcitraat voor elektrostatische stabilisatie beschikbaar is dan voor de groei van partikels of verdere reductie van ionen. Door dit fenomeen kunnen kleinere nanopartikels met meer uniforme grootte ontstaan en wordt agglomeratie van zilverpartikels beperkt. Daarnaast ligt de absorptie van synthese met 0,8 g trinitriumcitraat lager dan 0,4 g en 0,6 g trinitriumcitraat dat te wijten is aan de afgenomen nanopartikelconcentratie in de suspensie. De oorzaak hiervan kan liggen aan het grotere stabilisatie-effect van trinitriumcitraat, omdat de citraationen veel meer gebruikt worden voor stabilisatie dan voor reductie.

Een fenomeen dat voor agglomeratie van zilvernano-partikels kan zorgen bij toenemende elektrolytconcentratie kan verklaard worden met Gouy-Chapman–Stern model. In Figuur 41 wordt het Gouy-Chapman–Stern elektrochemische dubbellaag model voorgesteld samen met gehydrateerde ionen en watermoleculen. Verder wordt in Figuur 41 de Stern- en diffuse laag, negatieve oppervlakteladingsdichtheid (SCD), en het potentiaalprofiel in functie van de afstand tot het geladen oppervlak (ononderbroken lijn) weergegeven. De zetapotential (ζ) wordt aangenomen als de potentiaal aan het begin van de diffuse laag (van links vertrokken). De experimentele bepaling van zetapotential geeft dus een inschatting van de potentiaal aan het Sternoppervlak en dus een waarde voor de elektrostatische stabilisatie van een colloïd.



Figuur 41: Gouy-Chapman–Stern elektrochemische dubbellaag model [87, p. 3790]

De toenemende elektrolytconcentratie zorgt voor een vermindering van de dikte van de diffuse laag, zoals aangegeven in het verband tussen de inverse Debye-Hückel parameter (κ^{-1}) en de ionenconcentratie in de bulk (n_i) en valentie (z_i) in vgl. 9.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon * k * T}{\sum_i n_i * z_i^2 * e_0^2}} \quad (9)$$

ε = diëlektrische constante van solvent

k = Boltzmannconstante

T = temperatuur

n_i = ionenconcentratie in bulk

z_i = valentie van ion

e_0 = elementaire lading

κ^{-1} = dikte van diffuse laag

Hierbij dient opgemerkt te worden dat natriumcitraat een dubbele rol kan spelen: enerzijds valt te verwachten dat de citraationen zich met hun carboxylaat functionaliteiten aan het zilverpartikel zullen hechten, waardoor ze de rol van potentiaal bepalende ionen zullen spelen en dus zorgen voor een verhoogde elektrostatische stabilisatie (verhoging oppervlakteladingsdichtheid).

Anderzijds zal een overmaat aan natriumcitraat, samen met indifferente elektrolytionen zoals het aanwezige acetaat en natrium, voor een verkleining van de stabiliserende diffuse laag zorgen doordat het afstotingseffect van het negatief geladen oppervlak verminderd wordt. Bovendien is ook een effect op de Sternlaag zelf die veroorzaakt wordt door osmotische druk, berekend via van't Hoff vergelijking. Dit mogelijk mechanisme zorgt voor een bijkomende compressie en in totaliteit zorgt het voor een verlaging van de zetapotential. Hierdoor ontstaat minder afstotende kracht tussen zilvernano-partikels. Dit betekent dat de stabilisatie van zilvernano-partikels gehinderd wordt, waardoor meer agglomeraten vormen.

Door de veelzijdige interacties van natriumcitraat in het colloïdaal systeem (reductans, stabiliserend potentiaalbepalend ion en destabiliserend indifferent elektrolyt) is een ondubbelzinnige rationalisering van het concentratie-effect niet mogelijk. Op basis van de bovenstaande resultaten wordt geconcludeerd dat verschillende effecten met elkaar in evenwicht blijken te houden, omdat er geen grote variatie optreedt bij de verhoging van natriumcitraatconcentratie. In dit project zijn de zetapotentialen van de drie experimenten niet bepaald. Het is zeker relevant om deze in de toekomstige experimenten te bepalen om het effect van reductiemiddeldosering op de stabilisatie van zilvernano-partikels te achterhalen.

In Tabel 3 wordt de SPR-golflengte van verschillende zilverpartikelgroottes weergegeven.

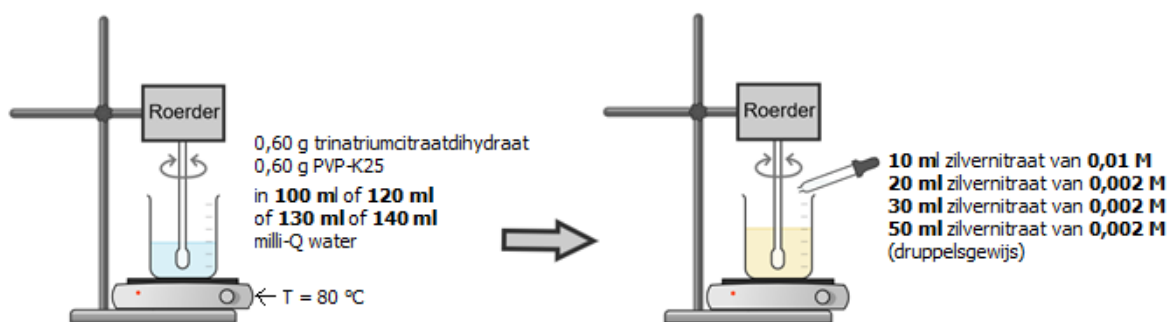
Tabel 3: Experimenteel verkregen SPR-golflengtewaarden van zilvernano-partikels [88, p. 4]

Nanopartikeldiameter (nm)	Maximale SPR-golflengte (nm)
10	393
20	404
30	405
40	411
50	420
60	431
70	443
80	458
100	491

De laagste hoeveelheid reductiemiddel (blauw) heeft een maximale SPR-golflengte van 449 nm die overeenkomt met een partikelgrootte van 74 nm. Terwijl 0,6 g en 0,8 g reductiemiddel een maximale SPR-golflengte hebben van 443 nm die overeenkomt met een partikelgrootte van 70 nm. Uit deze groottes kan besloten worden dat bij het veranderen van hoeveelheid citraat de partikelgrootte weinig verandert. Om de juistheid van deze hypothese verder te bevestigen moeten de absorpties bij verschillende nanopartikelgroottes, distributies en -concentraties bepaald worden in een cross validatie tussen UV-vis en andere technieken (DLS en SP-ICP-MS).

3.3.2 Invloed van metaalzoutdosering

Om de invloed van zilverconcentratie en toevoegselheid van zilverionen op de grootte van zilvernano-partikels te onderzoeken wordt een factor-voor-factor experiment uitgevoerd. Hierbij wordt het totale reactievolume (150 ml), hoeveelheid reductiemiddel (0,60 g trinatriumcitraatdihydraat) en hoeveelheid cappingmiddel (0,60 g PVP-K25) constant gehouden en zilvernitraatdosering (Acros Organics, 99,5 %) gevarieerd met waarden weergegeven in Figuur 42.



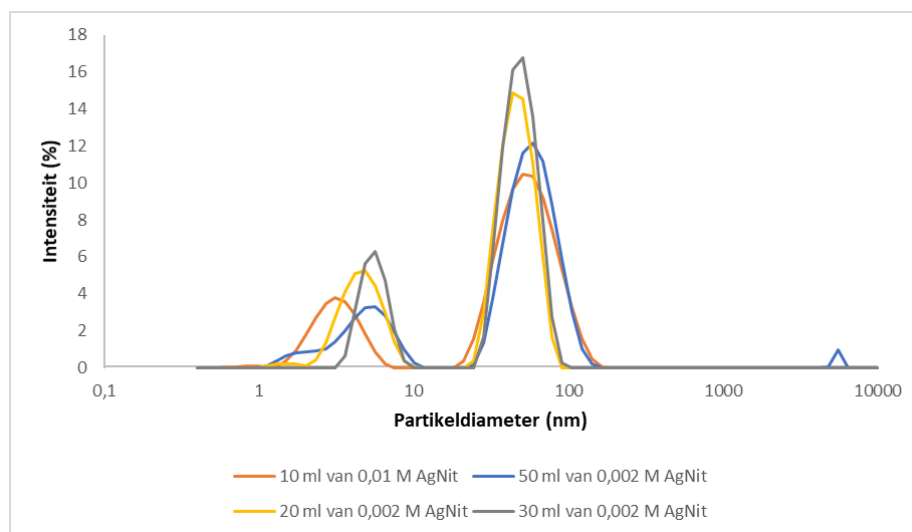
Figuur 42: Schematische weergave synthesemethode van factor-voor-factor experiment met variërende zilvernitraatdosering

In Tabel 4 worden de partikelgroottes bij variërende zilvernitraatdoseringen weergegeven.

Tabel 4: Meest frequente diameter van stalen met verschillende zilvernitraatdoseringen

Zilvernitraatdosering	Meest frequente diameter (nm)		Verstrooiingsintensiteit (%)
	DLS-meting	SP-ICP-MS-meting	
50 ml van 0,002 M	61,90	46,00	75,6
10 ml van 0,01 M	59,39	35,00	77,1
30 ml van 0,002 M	47,31	36,00	77,2
20 ml van 0,002 M	46,90	28,00	71,0

Bij een zilvernitraatdosering van 50 ml met een concentratie van 0,002 M wordt evenveel aan zilverionen toegevoegd als een zilvernitraatdosering van 10 ml met een concentratie van 0,01 M dat overeenkomt met 357 ppm. Uit Tabel 4 kan afgeleid worden dat bij een snelle dosering (10 ml van 0,01 M) de partikelgrootte kleiner is dan bij tragere zilvernitraatdosering (50 ml van 0,002 M). Uit de DLS-meting (Figuur 43) kan ook afgeleid worden dat het piekoppervlak of staalverstrooiingsintensiteit van snelle dosering groter is dan trage dosering, dus is er sprake van meer partikelvorming bij snelle dosering dan trage dosering. Verhogen van zilvernitraathoeveelheid van 20 ml met eerst 10 ml en dan met 30 ml heeft tot gevolg dat de diameter en verstrooiingsintensiteit van zilvernanopartikels stijgen. Dit betekent dat er meer en grote zilvernanopartikels gevormd worden. Wel kan er opgemerkt worden dat bij 30 ml extra dosering de verstrooiingsintensiteit lichtjes daalt ten opzichte van 10 ml extra dosering. De oorzaak van de daling is te wijten aan de grotere nanopartikels, omdat de zilverdosering hierbij meer gebruikt wordt voor de groei van nanopartikels dan voor de kernvorming. De pieken die tussen 1 en 10 nm liggen behoren tot cappingmiddel PVP-K25.



Figuur 43: DLS-curve van variërende zilvernitraatdosering

3.3.3 Invloed van cappingmiddeldosering

In de voorgaande sectie is achterhaald dat zilverdosering een grotere invloed heeft op de partikelgrootte dan de hoeveelheid reductiemiddel. Om de invloed van cappingmiddel te achterhalen wordt in deze sectie zilverdosering samen met hoeveelheid cappingmiddel gevarieerd. Er wordt dus een factorieel experiment uitgevoerd, met grenzen en parameters weergegeven in Tabel 5.

Tabel 5: Parameters en grenzen van factorieel experiment

PARAMETERS		GRENZEN		HOOG (+1)	LAAG (-1)
A	Zilverdosering	A	Zilverdosering	100 ml	20 ml
B	PVP-dosering	B	PVP-dosering	0,5557 g	0,2223 g

In Tabel 6 worden de bekomen partikelgroottes van het factorieel experiment weergegeven.

Tabel 6: Bekomen partikelgroottes van factorieel experiment

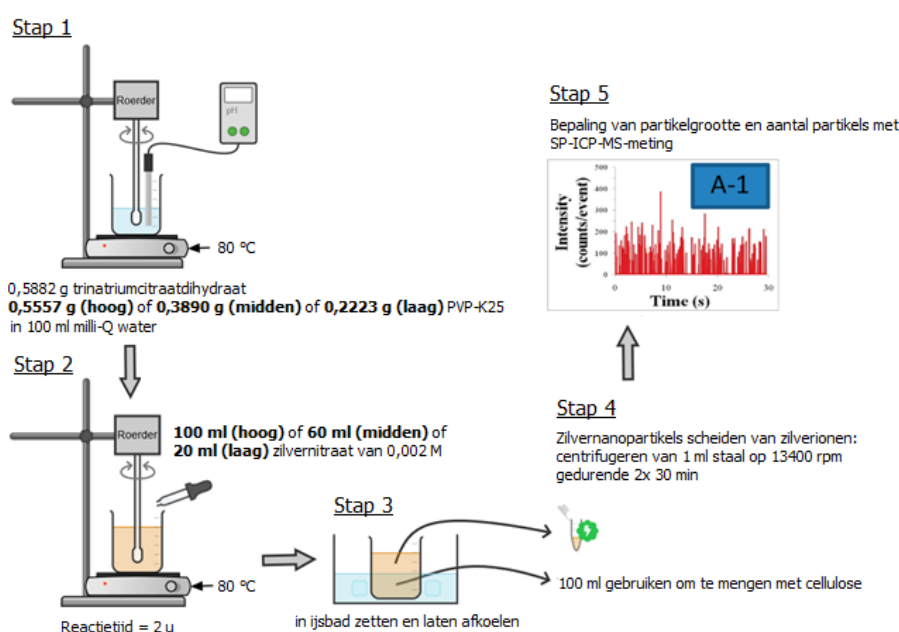
RUNS	A	B	AB	MEEST FREQUENTE PARTIKELGROOTTE (NM)
1	1	-1	-1	36
2	-1	1	-1	41
3	1	1	1	35
4	-1	-1	1	41

Daarnaast wordt ook twee keer op middeninstelling gemeten, waarvan de resultaten in Tabel 7 weergegeven zijn.

Tabel 7: Resultaat meting van centrumpunten

RUNS	A	B	AB	MEEST FREQUENTE PARTIKELGROOTTE (NM)
CP 1	0	0	0	40
CP 2	0	0	0	38

Figuur 44 geeft de opstelling van factorieel experiment weer.



Figuur 44: Schematische weergave synthesesmethode van factorieel experiment met variërende zilvernitraat- en cappingmiddeldosering

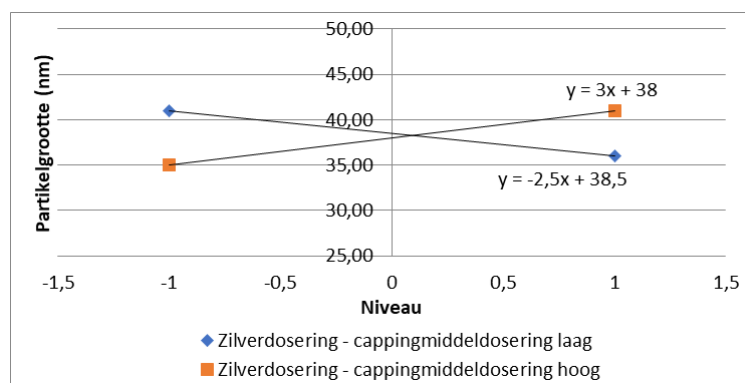
Een eerste manier om de significantie van parameters na te gaan is kijken naar de coëfficiënten van parameters. De coëfficiënten worden bepaald door een regressieanalyse uit te voeren op verschillende niveaucombinaties en middeninstellingen. Uit de coëfficiënten kan afgeleid worden dat factor AB het grootste effect heeft (Tabel 8).

De effecten van parameters uit de coëfficiënten zijn relatieve waarden, om significantie na te gaan en te bevestigen wordt gekeken naar de p-waarden. In dit geval is de nulhypothese de veronderstelling dat het effect van een parameter gelijk is aan nul. De significante parameters hebben een p-waarde kleiner dan 0,05. In dit geval is dus factor AB met een p-waarde van 4,3 % de meest significante parameter (Tabel 8).

Tabel 8: Coëfficiënten en p-waarden van parameters A en B

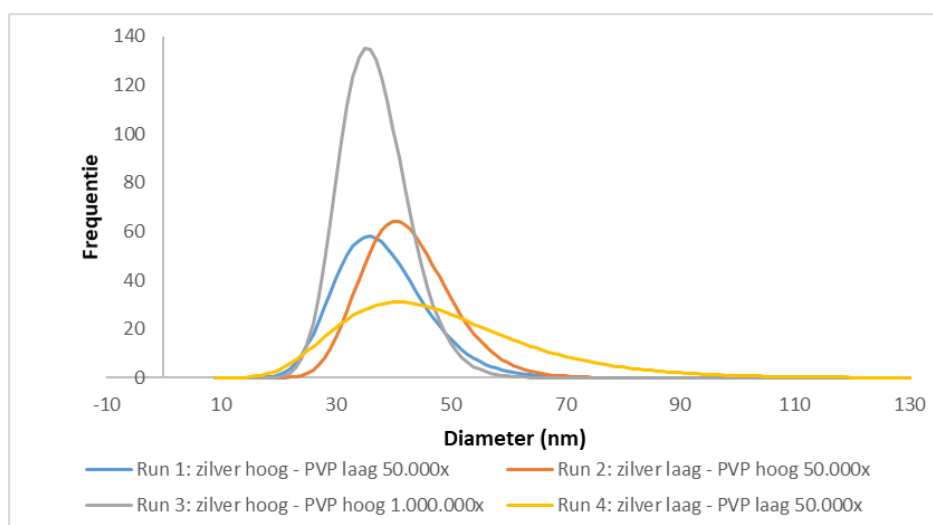
	COËFFICIËNTEN	P-WAARDE
SNIJPUNT	38,5	1,55E-04
VARIABELE A	0,25	0,711
VARIABELE B	-0,25	0,711
VARIABELE AB	2,75	0,043

Factor AB vertegenwoordigt de significante interactie tussen zilver- en cappingmiddeldosering en bepaalt voornamelijk de grootte van zilvernano-partikels. Uit Figuur 45 kan afgeleid worden dat de zilver- en cappingmiddeldosering een interactie hebben. In dit geval hebben ze een sterke interactie omdat ze elkaar snijden binnen in het meetbereik.



Figuur 45: Weergave van interactie tussen zilver- en cappingmiddeldosering

Figuur 46 geeft de deeltjesgrootteverdeling van alle runs weer en is beperkt tot 130 nm.



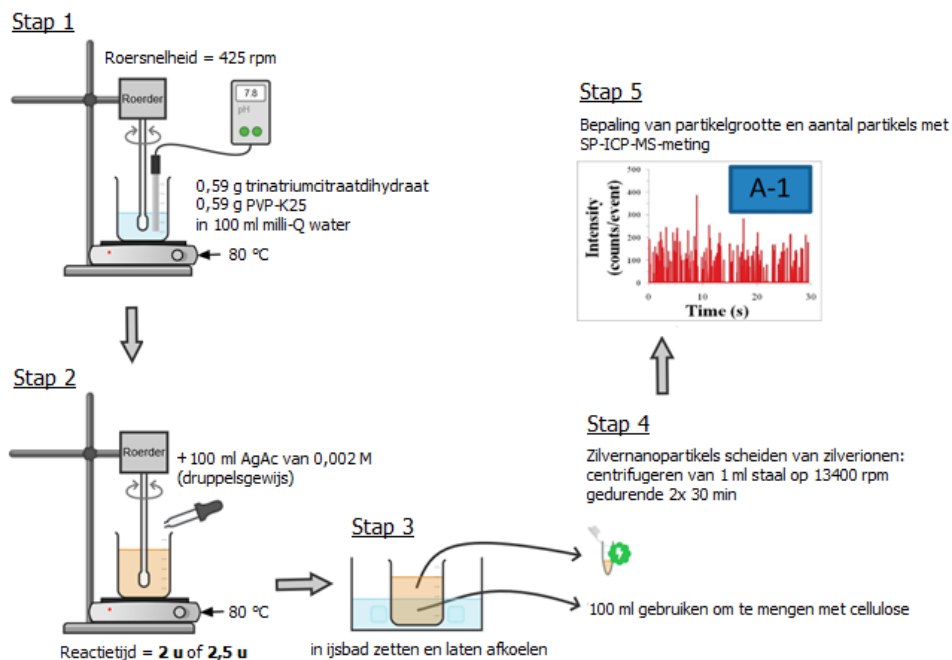
Figuur 46: Deeltjesgrootteverdeling van factorieel experiment met variërende zilver- en cappingmiddeldosering

Run 2 (oranje) en run 3 (grijs) hebben een cappingmiddeldosering van hoog niveau. Het is duidelijk te zien dat de puls frequentie van oranje curve hoger is dan deze van run 4 (geel) en van grijze curve hoger is dan deze van run 1 (blauw), ongeacht de zilverdosering en verdunningsfactor. Dit betekent dat cappingmiddeldosering zorgt voor meer partikelvorming met dezelfde grootte.

Uit Figuur 46 kan afgeleid worden dat een hoge zilverdosering of blauwe curve lijkt te zorgen voor een uniforme verdeling met ongeveer even grote deeltjes als grijze curve, terwijl bij een lage zilverdosering of gele curve er minder nucleatie en meer groei optreedt en de capping een grotere rol speelt zodat de oranje en gele curve toch dezelfde grootte hebben.

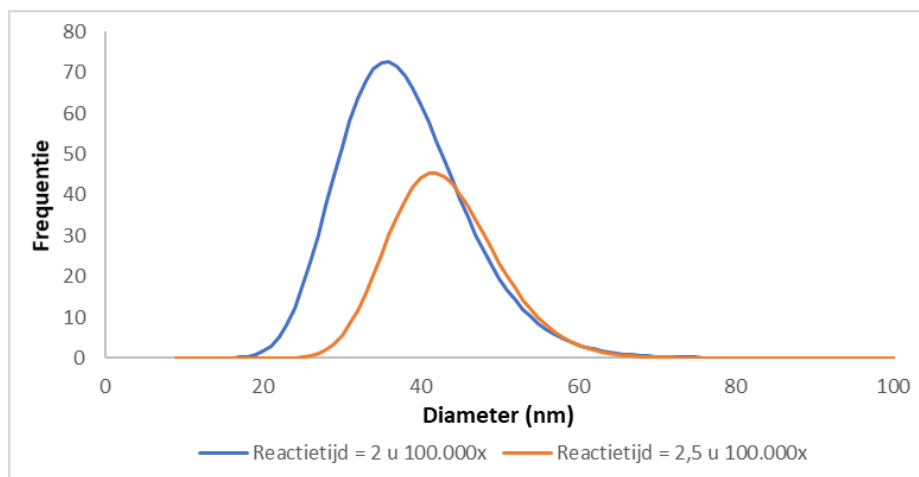
3.3.4 Invloed van reactietijd

In deze sectie wordt om de invloed van reactietijd op partikelgrootte te onderzoeken experimenten uitgevoerd met twee verschillende reactietijden van 2 u en 2,5 u (Figuur 47).



Figuur 47: Schematische weergave synthesesmethode van factor-voor-factor experiment met variërende reactietijd

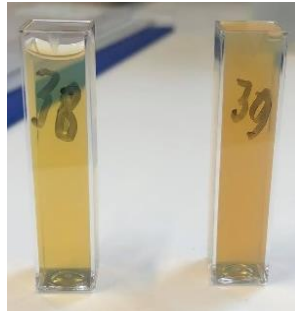
Figuur 48 geeft de deeltjesgrootteverdeling van syntheses met reactietijden van 2 u en 2,5 u weer en is beperkt tot 100 nm.



Figuur 48: Deeltjesgrootteverdeling van syntheses met reactietijden 2 u en 2,5 u

Uit Figuur 48 kan afgeleid worden dat een reactietijd van 2 u (blauw) aanleiding geeft tot kleine en meer partikelvorming met een meest frequente diameter van 36 nm, terwijl langere reactietijd van 2,5 u (oranje) zorgt voor vorming van grote en minder partikels met een meest frequente diameter van 42 nm. Dit fenomeen is te verklaren via Ostwaldrijping, waarbij gesuspendeerde vaste deeltjes in functie van tijd aangroeien tot steeds grotere deeltjes. Aangezien gesuspendeerde deeltjes aan het grensvlak een lagere stabiliteit hebben dan in het midden, zijn grotere deeltjes energetisch voordeliger dan kleine deeltjes. Daarom lossen kleine deeltjes makkelijker op en slaan neer op grotere deeltjes.

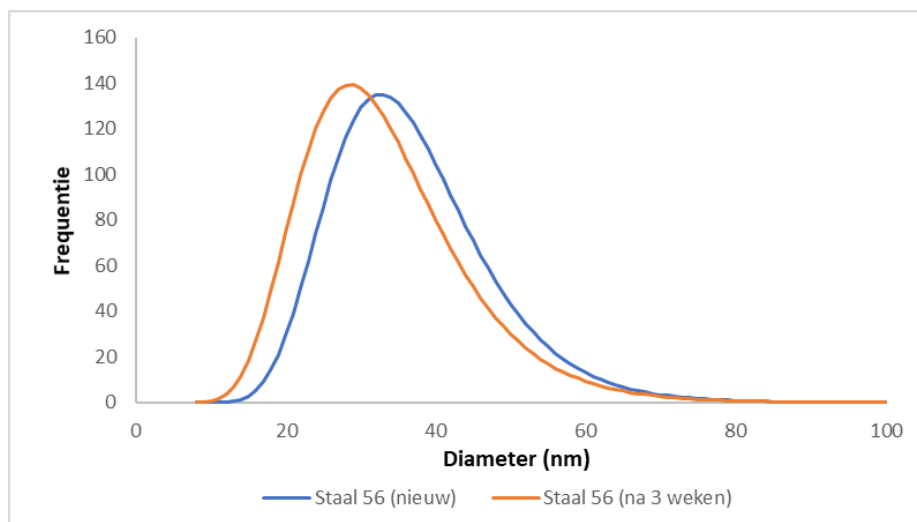
In Figuur 49 wordt het kleurverschil tussen syntheses met reactietijd van 2 u (staal 38) en met reactietijd van 2,5 u (staal 39) weergegeven.



Figuur 49: Kleurverschil tussen syntheses met reactietijd van 2 u (staal 38) en met reactietijd van 2,5 u (staal 39)

3.3.5 Stabiliteitstesten

Figuur 50 geeft de deeltjesgrootteverdeling van een staal met kleine zilvernano-partikels weer, nieuw en na drie weken bewaren gemeten met SP-ICP-MS, en is beperkt tot 100 nm. Hieruit kan besloten worden dat de deeltjesgrootteverdelingen vrij gelijkmatig is gebleven. Enkel de deeltjesgrootte is afgenomen met 4 nm in drie weken tijd. Voor de aanmaak van nanodeeltjes is de synthesemethode van kleine zilvernano-partikels toegepast (sectie 3.2.1.1, Figuur 27).



Figuur 50: Deeltjesgrootteverdeling van staal met kleine zilvernano-partikels nieuw en na drie weken

3.4 Conclusie

De synthesesmethoden van kleine en grote zilvernano-partikels uit de literatuur zijn succesvol geadapteerd in dit onderzoeksproject. Uit de experimenten blijkt dat hoeveelheid reductiemiddel trinitriumcitraatdihydraat slechts weinig invloed heeft op de grootte van zilvernano-partikels binnen de range van 0,4 g en 0,8 g trinitriumcitraat in 150 ml, vermoedelijk door zijn complexe meervoudige rol als reductans en stabilisator. Das et al. [89] hebben bewezen dat een lage trinitriumcitraatconcentratie zorgt voor verbreding van deeltjesgrootteverdeling en een grotere gemiddelde grootte. Dit is te wijten aan ineffektieve bedekking van zilverdeeltjes, waardoor de groei niet volledig beperkt kan worden. Wanneer de trinitriumcitraatconcentratie verhoogd werd, is de deeltjesgrootte verminderd en smallere deeltjesgrootteverdeling werd bereikt. Dit gedrag is te wijten aan het feit dat de oppervlakken van de zilverdeeltjes bijna volledig gecoat zijn met trinitriumcitraat. Wanneer de trinitriumcitraatconcentratie verder verhoogd werd, is echter de deeltjesgrootteverdeling breder en gemiddelde partikelgrootte groter geworden. De oorzaak hiervan is te wijten aan de afgenomen bedekking van de oppervlakken van zilverdeeltjes. Dit fenomeen kan verklaard worden met het nucleatie- en groei-model van LaMer [90], waarbij de lage concentratie van actief monomeer de nucleatie vermindert en de vorming van groot aantal kernen remt. Dit gedrag zou ook de groei van grotere nanodeeltjes bevorderen, maar in dit project is de verdere groei niet plaatsgevonden door de extra aanwezigheid van gelatine als cappingmiddel.

Echter heeft het type reductiemiddel enkel een grote invloed op de grootte van nano-partikels dat in hoofdstuk 2 door Liu et al. [32] wordt bewezen. Daarnaast heeft metaalzoutdosering een groter invloed op de partikelgrootte dan reductiemiddeldosering, omdat veel meer metaalzout beschikbaar is voor de reductie. Bovendien heeft de cappingmiddeldosering een belangrijke invloed op de deeltjesgrootteverdeling, waardoor bij stijgende hoeveelheid cappingmiddeldosering meer partikels met uniforme grootte gevormd worden, conform met bevindingen van Xu et al. [35] in hoofdstuk 2. Ten slotte vindt door stijgende reactietijd meer groei plaats door Ostwaldrijping.

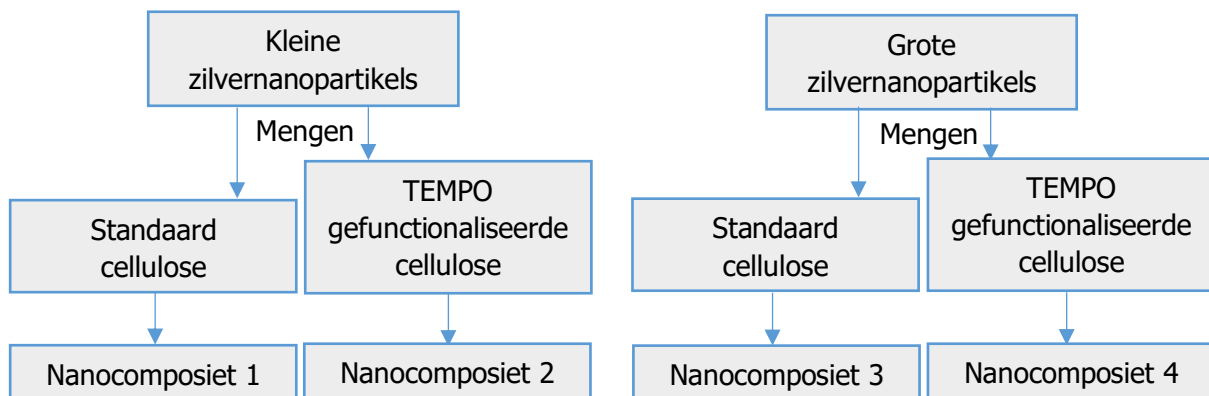
Hoofdstuk 4

Leaching van zilvernano-partikels uit cellulose-zilvernano-composieten

4.1 Introductie

Voedselcontactmaterialen zoals verpakkingen dienen aan bepaalde eisen te voldoen, gereguleerd volgens de Verordening van Europese Commissie [6]. De Verordening nr. 10/2011 bevat de condities of simulanten die verplicht toegepast moeten worden om verpakkingen te evalueren op de migratie van contaminanten.

In dit hoofdstuk worden leaching- of uitlogingsexperimenten uitgevoerd op verschillende modellen van cellulose-zilvernano-composieten, bedoeld als antibacteriële verpakking. De vier composietmodellen die gesynthetiseerd zijn met de methode in het vorige hoofdstuk, schematisch kort samengevat in Figuur 51, worden gebruikt voor de leachingexperimenten. De kleine en grote partikels worden bereid met de methoden die vermeld staan in het vorige hoofdstuk (Figuur 27 en Figuur 31). De composietmodellen worden blootgesteld aan voedingssimulanten met bepaalde contacttijden die als standaard richtlijn weergegeven zijn in de Verordening nr. 10/2011.



Figuur 51: Schematische weergave synthesemethode van nanocomposietmodellen

4.2 Materialen en methoden van leachingexperimenten

In deze paragraaf worden de materialen en methoden die gebruikt zijn voor leachingexperimenten beschreven. Omdat het niet eenvoudig is om verpakkingen bloot te stellen aan alle levensmiddelen waarmee het potentieel in aanraking kan komen, vindt de migratieanalyse plaats in aanwezigheid van voedingssimulanten [91]. Daarnaast is het niet mogelijk om stalen met hoge hoeveelheid organisch solvent te meten met de SP-ICP-MS setup in het labo, daarom worden simulanten met hoge organische content zoals 50 % ethanol die plantaardige olie simuleert vermeden.

4.2.1 Experimentele opstelling van leachingexperimenten

De gesynthetiseerde nanocomposiet pellets, volgens de methode van hoofdstuk 3, worden blootgesteld aan voedingssimulanten, weergegeven in Tabel 9 met bijbehorende gemeten pH.

Tabel 9: Voedingssimulanten gebruikt in migratieanalyses [91, p. 3]

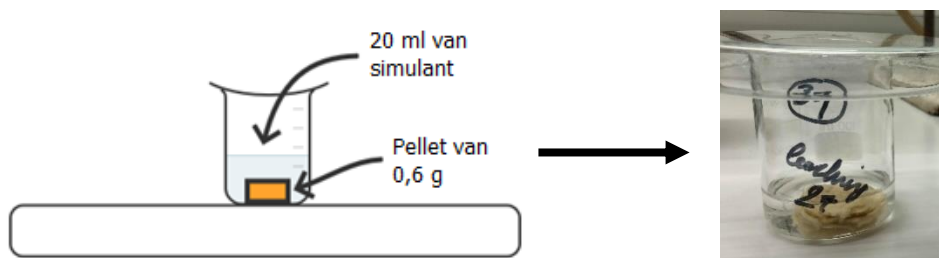
TYPE VOEDING	SIMULANT	EU NR. 10/2011
WATERIG (Ph = 4,53)	A	10 % Ethanol (v/v) of zuiver water (2002/72/EEC)
ZUUR (Ph = 2,50)	B	3 % Azijnzuur (m/v)
ALCOHOLISCH OF LAAG VETGEHALTE (Ph = 4,62)	C	20 % Ethanol (v/v)

De typische contacttijden voor de leachingexperimenten, vastgelegd in de Verordening nr. 10/2011, worden weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10: Contacttijden voor migratieanalyses [91, p. 4]

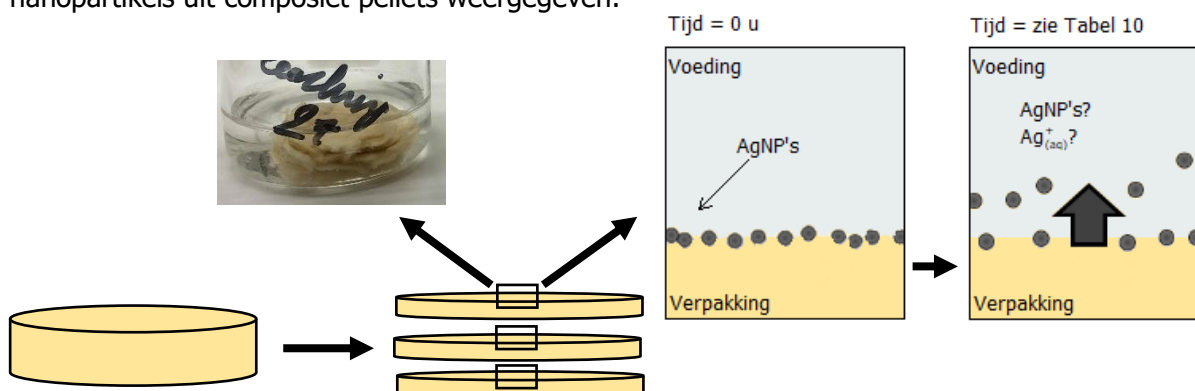
Contacttijdrange	Contacttijd voor migratieanalyse
$t \leq 5$ min	5 min
$5 \text{ min} \leq t \leq 0,5$ uur	0,5 uur
$0,5 \text{ uur} \leq t \leq 1$ uur	1 uur
$1 \text{ uur} \leq t \leq 2$ uren	2 uren
$2 \text{ uren} \leq t \leq 6$ uren	6 uren
$6 \text{ uren} \leq t \leq 24$ uren	24 uren
$1 \text{ dag} \leq t \leq 3$ dagen	3 dagen
$3 \text{ dagen} \leq t \leq 30$ dagen	10 dagen
$30 \text{ dagen} \leq t$	Specifieke omstandigheden

De experimentele opstelling van migratieanalyses wordt weergegeven in Figuur 52.



Figuur 52: Experimentele opstelling van migratieanalyses

De nanocomposiet pellet wordt op de bodem van een kleine beker gelegd, waarna 20 ml voedingssimulant wordt toegevoegd aan de beker. In Figuur 53 wordt het leachinggedrag van nanopartikels uit composiet pellets weergegeven.



Figuur 53: Leachinggedrag van zilvernanopartikels uit pellets

Wanneer een pellet blootgesteld wordt aan verschillende voedingssimulanten zwelt de pellet op en er vindt voornamelijk desorptie plaats in verschillende lagen van de pellet. Verschillende artikelen stellen dat het onduidelijk is of de zilvervrijgave plaatsvindt door desorptie of oplossingsgedrag bij materialen waarvan zilvernanopartikels zich bevinden aan de interfase van het materiaal en voedingssimulant [92]. Aangezien de meting van het uitlogingsmedium plaatsvindt met SP-ICP-MS, kan in dit project achterhaald worden welk leachingfenomeen domineert.

In Tabel 11 worden de pellets, gemaakt volgens vier composietmodellen, met bijbehorende leachingcondities weergegeven.

Tabel 11: Leachingcondities van verschillende pellets

Pellet-nummer	Meest frequente partikelgrootte (nm)	Cellulose-vorm	Geschatte aantal weerhouden partikels/g cellulose	Voedingssimulant
1	34 (klein)	Standaard	$8,89 * 10^{11}$	10 % Ethanol (v/v)
2	38 (klein)	Standaard	$9,48 * 10^{11}$	20 % Ethanol (v/v)
3	35 (klein)	Standaard	$5,64 * 10^{11}$	Milli-Q water
4	65 (groot)	Standaard	$3,30 * 10^{10}$	Milli-Q water
5	70 (groot)	Standaard	$5,34 * 10^{10}$	20 % Ethanol (v/v)
6	33 (klein)	Geoxideerd	$1,31 * 10^{12}$	Milli-Q water
7	28 (klein)	Geoxideerd	$4,04 * 10^{11}$	20 % Ethanol (v/v)
8	44 (groot)	Geoxideerd	$6,80 * 10^{10}$	Milli-Q water
9	63 (groot)	Geoxideerd	$9,36 * 10^{10}$	20 % Ethanol (v/v)
10	115 (groot)	Standaard	$4,77 * 10^{10}$	Milli-Q water
11	72 (groot)	Geoxideerd	$4,47 * 10^{10}$	Milli-Q water

Het aantal zilvernanopartikels die retentie ondervinden (Tabel 11) of het geschatte aantal weerhouden partikels per gram cellulose wordt bepaald door de hoeveelheid zilvernanopartikels die toegevoegd worden aan 1 g cellulose te meten met SP-ICP-MS. Vervolgens wordt na het mengproces het filtraat gemeten en afgetrokken van toegevoegde aantal nanopartikels (vgl. 10). Op deze manier kan bepaald worden hoeveel zilvernanopartikels zich afgezet hebben op 1 g cellulose.

$$\frac{\text{Aantal nanopartikels}}{1 \text{ g cellulose}} = \text{Toegevoegd} - \text{In filtraat} \quad (10)$$

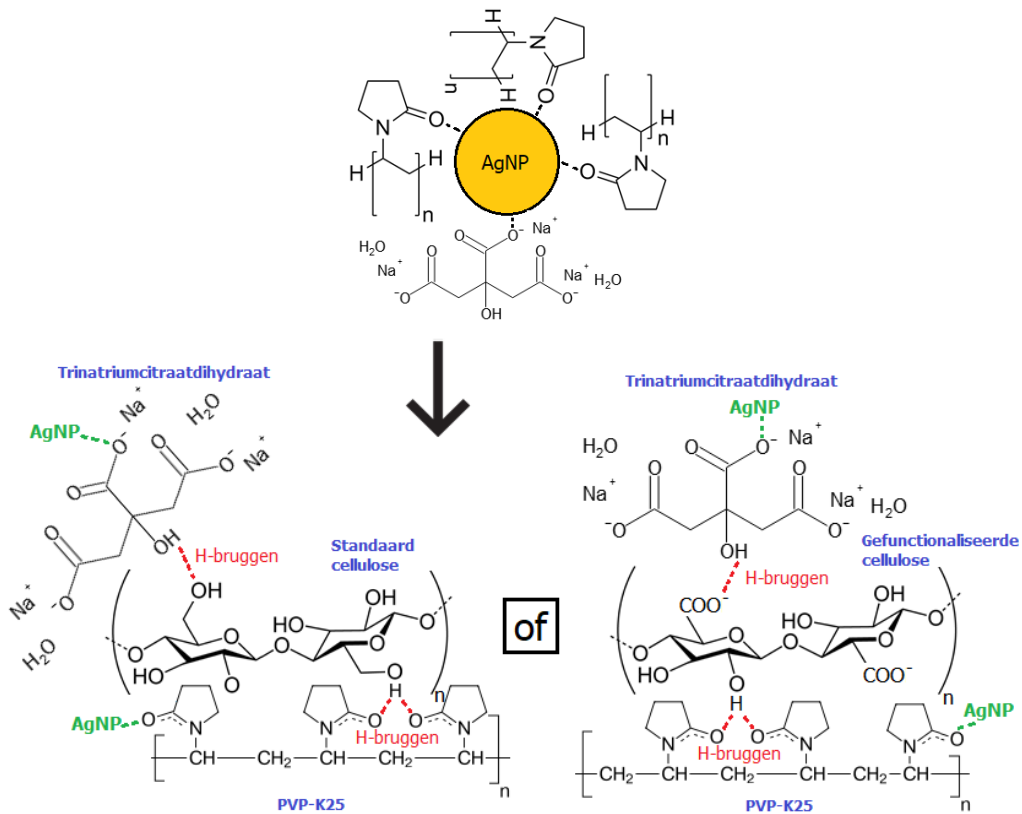
Aangezien 0,6 g nanocomposiet gebruikt wordt voor de leachingexperimenten moet de geadsorbeerde hoeveelheid nanopartikels vermenigvuldigd worden met 0,6 (vgl. 11).

$$\text{Aantal nanopartikels op pellet} = \frac{\text{Aantal nanopartikels}}{1 \text{ g cellulose}} * 0,6 \quad (11)$$

De procentuele uitgeloopte hoeveelheid zilvernanopartikels wordt bepaald met vgl. 12.

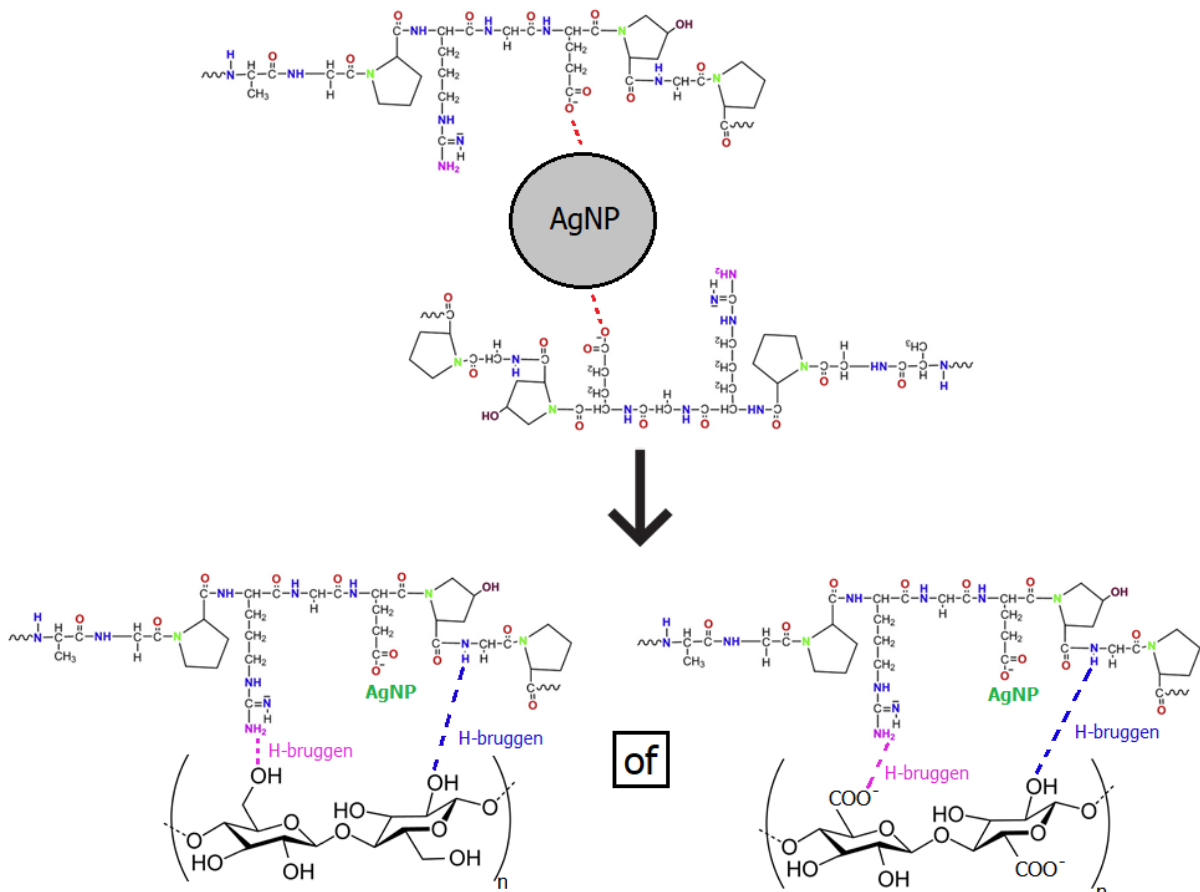
$$\text{Uitloging (\%)} = \frac{\text{Uitgeloopte hoeveelheid nanopartikels}}{\text{Aantal nanopartikels op pellet}} * 100 \% \quad (12)$$

In Figuur 54 wordt met trinitriumcitraat en PVP-K25 gestabiliseerde kleine zilvernanopartikels weergegeven [93]. Daarnaast wordt ook de interactiemogelijkheden van deze partikels met cellulose weergegeven. Er wordt als hypothese gesteld dat kleine zilvernanopartikels dankzij hun stabilisatiemiddelen (trinitriumcitraat en/of PVP-K25) door cellulose onder invloed van waterstofbruggen en dipoolinteracties aangetrokken worden. Daarnaast kan in Figuur 54 afgeleid worden dat gefunctionaliseerde cellulose en de trinitriumcitraat, die zowel een reductans als een cappingmiddel is, een andere interactie zouden kunnen vertonen op basis van waterstofbruggen met de geladen gedeprotoneerde carboxylaatgroepen en de elektrostatische afstoting tussen de negatief geladen groepen.



Figuur 54: Interactie van citraat en PVP gestabiliseerd kleine zilvernanopartikels met standaard en geoxideerde cellulose

In Figuur 55 worden met gelatine gestabiliseerde grote zilvernanopartikels weergegeven met interactiemogelijkheden.



Figuur 55: Interactie van gelatine gestabiliseerde grote zilvernanopartikels met standaard en geoxideerde cellulose

Gezien het polyamfolet karakter van gelatine zijn vele verschillende elektrostatische interacties mogelijk in functie van de pH in de omgeving. Doordat bij de synthese van grote zilvernanopartikels gewerkt wordt met een pH van ca. 7 dat boven het iso-elektrisch punt ($\text{pH} = 5$) van gelatine ligt, wordt de carbonzuurgroep van gelatine gedeprotoneerd. Hierdoor stijgt enerzijds de interactie met zilvernanopartikels en anderzijds worden de zilverdeeltjes elektrostatisch gestabiliseerd door de aanwezige negatieve groepen op de gelatine (Figuur 55). Daarnaast zorgt de gelatine ook voor een sterische stabilisatie, omwille van de ruimtelijke hindering door de polymeerketens.

Uit Figuur 55 kan afgeleid worden dat grote zilvernanopartikels door cellulose aangetrokken worden door middel van waterstofbruggen die tussen aminegroepen, amidegroepen en hydroxylgroepen van cellulose gevormd worden. Daarnaast kan op basis van Figuur 55 afgeleid worden dat gefunctionaliseerde cellulose door de aanwezigheid van sterk gepolariseerde carboxylaatgroepen vermoedelijk een intensere interactie zal vertonen dan de standaard cellulose. Ook elektrostatische ion-ion en dipool-dipool interacties behoren tot de mogelijkheid.

4.3 Resultaten

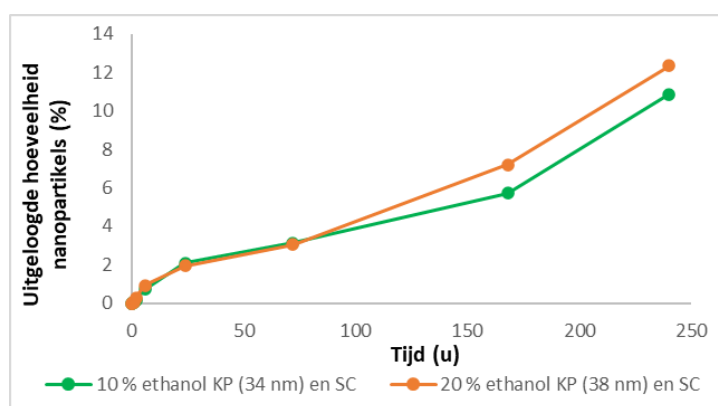
In deze sectie worden de resultaten van leachingexperimenten beschreven. Hierbij worden de procentueel uitgeloopte hoeveelheid zilvernanopartikels, meest frequente deeltjesgrootte en uitgeloopte deeltjesgrootteverdeling onderzocht, waarbij de analyse plaatsvindt met SP-ICP-MS.

4.3.1 Invloed van voedingssimulanten

Effect van verschillende voedingssimulanten op uitloging wordt beschreven in volgende paragrafen.

4.3.1.1 Invloed van ethanol

In Figuur 56 wordt het leachinggedrag van cellulose-zilvernanocomposieten met kleine partikels in functie van tijd weergegeven, waarbij twee soorten leachingmedia van respectievelijk 10 % ethanol (groen) en 20 % ethanol (oranje) toegepast worden met een meest frequente partikelgrootte van respectievelijk 34 nm en 38 nm op de pellet. Vgl. 12 wordt gebruikt om de procentuele uitgeloopte hoeveelheid zilvernanopartikels te bepalen.

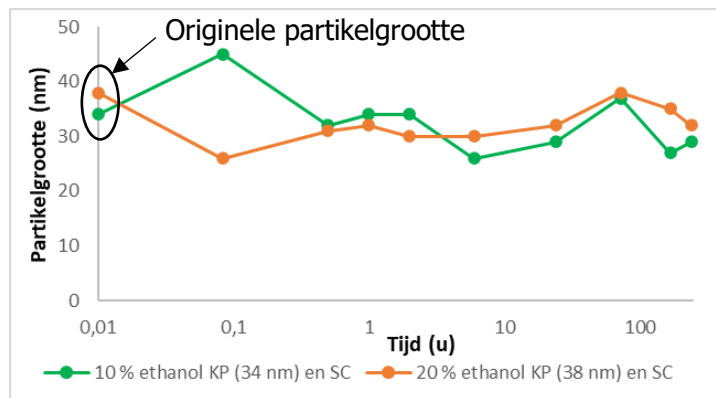


Figuur 56: Uitgeloopte hoeveelheid nanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernanopartikels (KP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van 10 % en 20 % ethanol als leachingmedium

Het is duidelijk te zien dat de leachingcurve redelijk gelijkmatig verloopt tot 72 u of 3 dagen. Hierna wijken de curves zowel voor 7 dagen als voor 10 dagen slechts af met ongeveer 1,47 %. Dus uit Figuur 56 kan besloten worden dat ethanolconcentratieverhoging tussen 10 % en 20 % ethanol weinig invloed heeft op het uitlogingsgedrag van zilvernanopartikels.

De betrouwbaarheid van deze metingen zijn hoog, omdat ongeveer evenveel zilvernanopartikels initieel op beide pellets geadsorbeerd zijn.

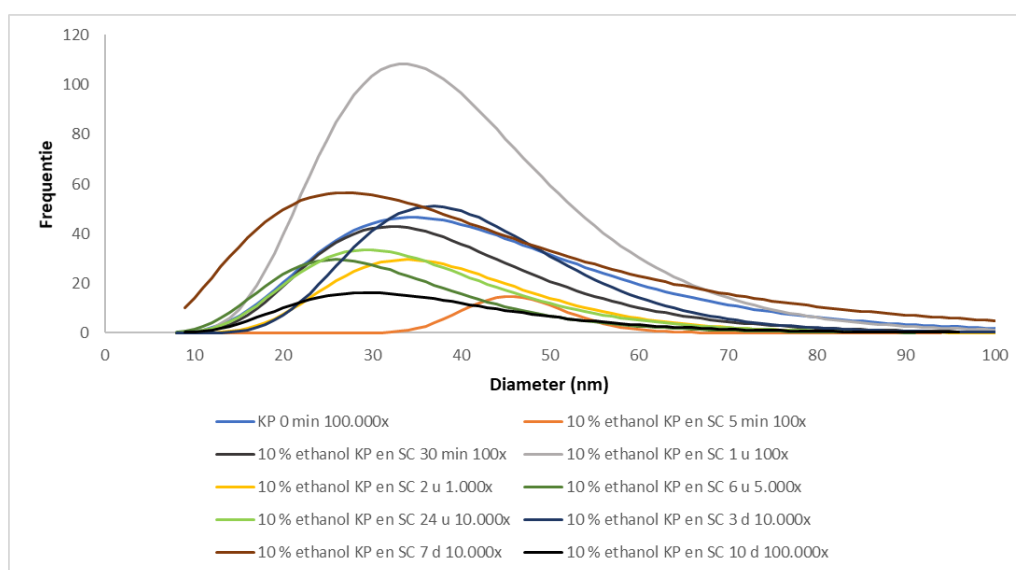
Figuur 57 geeft de meest frequente partikeldiameter van uitgeloopte nanopartikels in functie van de tijd weer voor pellets met kleine zilvernanopartikels in aanwezigheid van 10 % ethanol (groen) en 20 % ethanol (oranje).



Figuur 57: Meest frequente partikelgrootte van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernanopartikels (KP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van 10 % en 20 % ethanol als leachingmedium

Uit Figuur 57 kan vastgesteld worden dat de initiële partikelgrootte op de pellet (0,01 u) en partikelgrootte na 240 u of 10 dagen voor oranje curve slechts afneemt met 5 nm en na 10 dagen voor groene curve neemt het slechts af met 6 nm. Hieruit volgt dat de partikelgrootte weinig verschilt in functie van tijd voor de oranje en groene curve. Daarnaast kan uit Figuur 57 afgeleid worden dat buiten de meetpunten van 0,08 u of 5 min en 168 u of 7 dagen het grootteverschil maximaal 4 nm bedraagt, wat binnen de foutenmarge van de SP-ICP-MS bepaling valt.

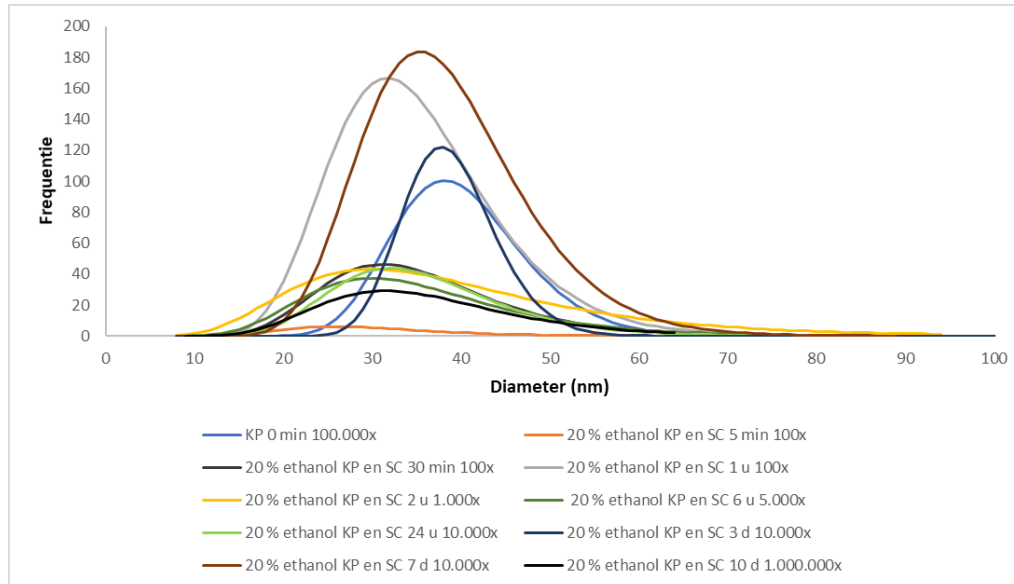
Figuur 58 geeft de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weer voor pellets met kleine zilvernanopartikels in aanwezigheid van 10 % ethanol, gemeten met SP-ICP-MS met bijbehorende verdunningsfactor. KP 0 min verwijst naar kleine partikels die toegevoegd worden aan cellulose. Uit Figuur 58 kan afgeleid worden dat na relatief kleinere zilvernanopartikels de grotere partikels loskomen uit cellulose. Hierdoor verschuift de leachingcurve steeds meer naar rechts in functie van tijd. Vanaf 7 dagen stabiliseert de deeltjesgrootteverdeling.



Figuur 58: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernanopartikels (KP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van 10 % ethanol als leachingmedium

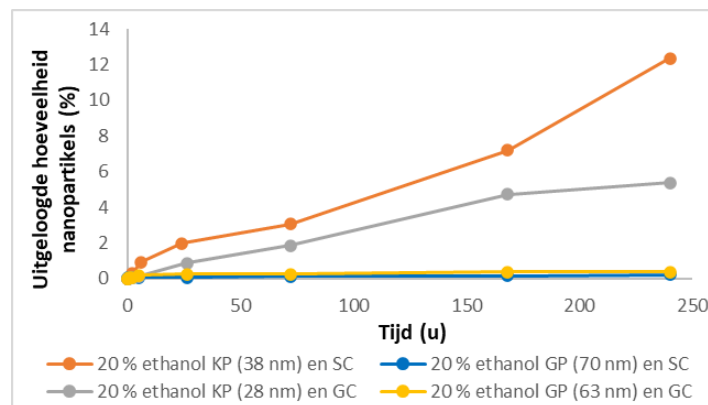
Figuur 59 geeft de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weer voor pellets met kleine zilvernanopartikels in aanwezigheid van 20 % ethanol, gemeten met SP-ICP-MS met bijbehorende verdunningsfactor. Uit Figuur 59 kan afgeleid worden dat de deeltjesgrootteverdeling vanaf 30 min tot 24 u en 3 dagen tot 7 dagen vrij gelijkmatig blijft.

Bovendien is in Figuur 59 geen systematische trend in de uitgeloopte partikelgroottedistributie zichtbaar.



Figuur 59: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernanopartikels (KP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van 20 % ethanol als leachingmedium

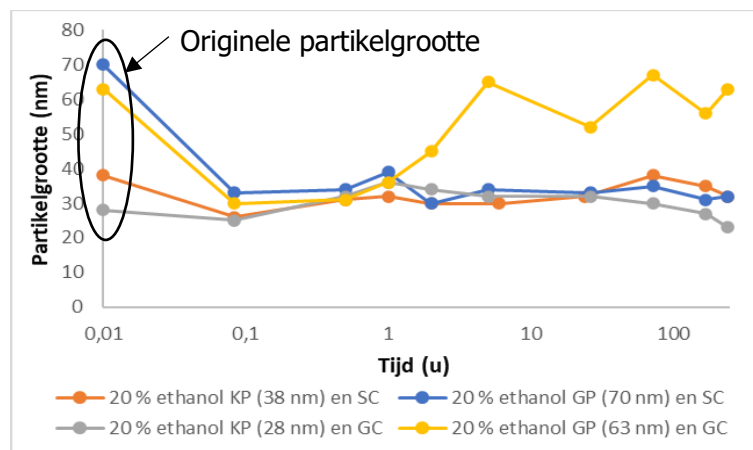
In Figuur 60 wordt het leachinggedrag van cellulose-zilvernanocomposieten met kleine of grote partikels en standaard of geoxideerde cellulose in aanwezigheid van 20 % ethanol weergegeven.



Figuur 60: Uitgeloopte hoeveelheid nanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine partikels (KP) of grote partikels (GP) met standaard cellulose (SC) of geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van 20 % ethanol als leachingmedium

Uit Figuur 60 kan afgeleid worden dat kleine zilvernanopartikels veel meer uitlogen (oranje en grijze curve) dan grote nanopartikels (gele en blauwe curve). Daarnaast zorgt de functionalisatie van cellulose dat kleine nanopartikels meer weerhouden worden (grijze curve) dan standaard cellulose (oranje curve), waardoor minder uitloging plaatsvindt door hogere interactie van de TEMPO gefunctionaliseerde cellulose met citraat dat ook als stabilisatiemiddel functioneert. Verder wordt in Figuur 60 opgemerkt dat gele curve, overeenstemmend met geoxideerde cellulose met grote zilvernanopartikels, hoger ligt dan deze van standaard cellulose (blauwe curve). De verschillen kunnen te wijten zijn aan een andere interactie van de capping met de cellulosevezel, waarvoor bijkomend onderzoek vereist is.

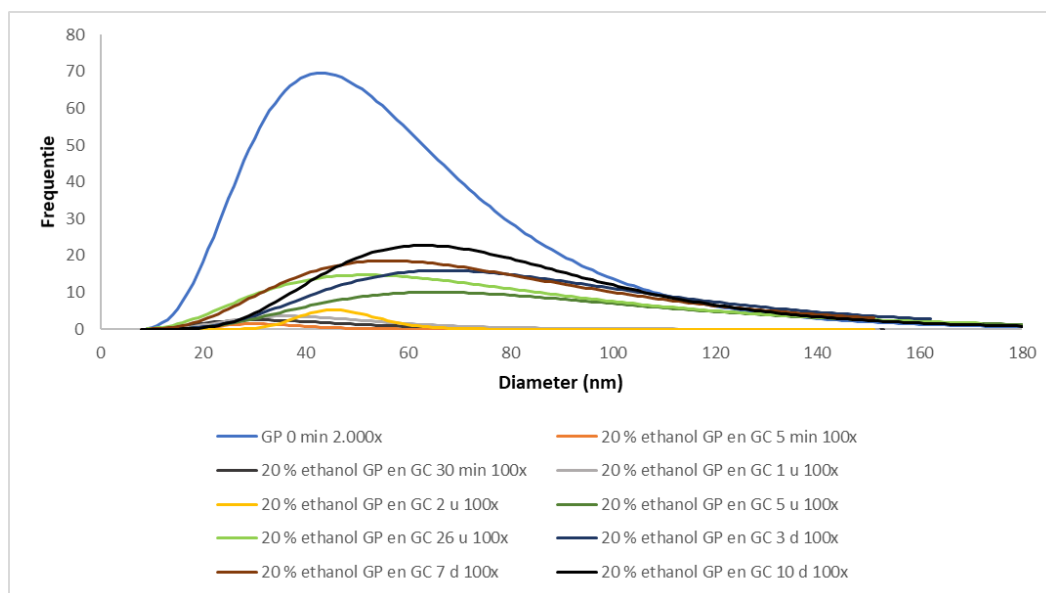
Figuur 61 geeft de meest frequente partikeldiameter van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weer voor pellets met kleine en grote zilvernanopartikels in aanwezigheid van 20 % ethanol.



Figuur 61: Meest frequente partikelgrootte van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine partikels (KP) of grote partikels (GP) met standaard cellulose (SC) of geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van 20 % ethanol als leachingmedium

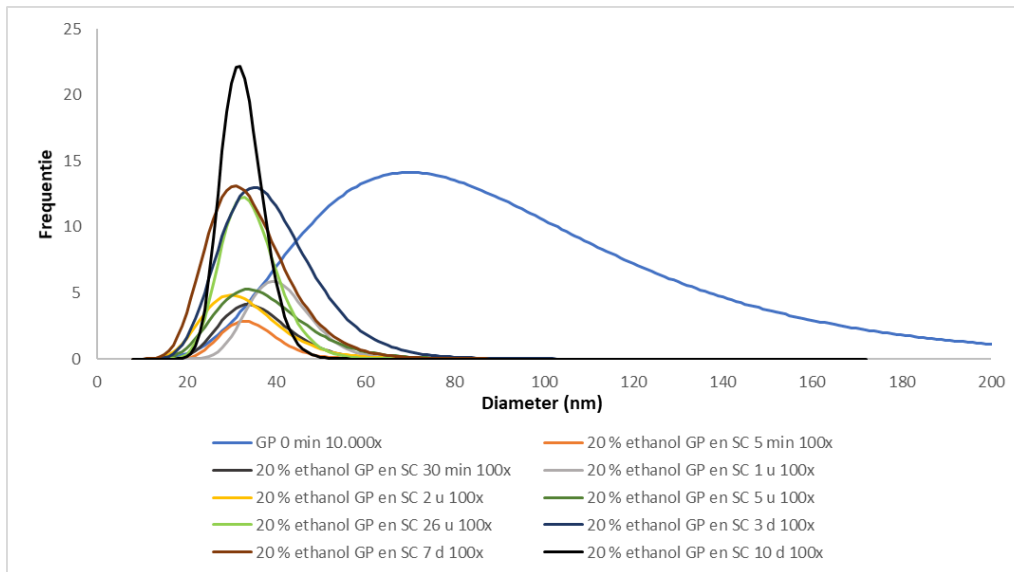
Uit Figuur 61 kan bij de gele curve afgeleid worden dat na leaching van kleine partikels, de grotere partikels beginnen te leachen. De vrijgave van meerdere partikelgroottes zijn ook waarneembaar in Figuur 62. De leaching van uitgeloopte meest frequente partikelgroottes in functie van de tijd zijn vrij stabiel voor de andere uitgevoerde experimenten in Figuur 61 en zijn in de grote orde dezelfde.

In Figuur 62 wordt de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weergegeven, voor cellulose-zilvernanocomposieten met grote partikels en geoxideerde cellulose in aanwezigheid van 20 % ethanol. Hieruit kan besloten worden dat veel grote partikels leachen in tegenstelling tot standaard cellulose met grote partikels (Figuur 63).



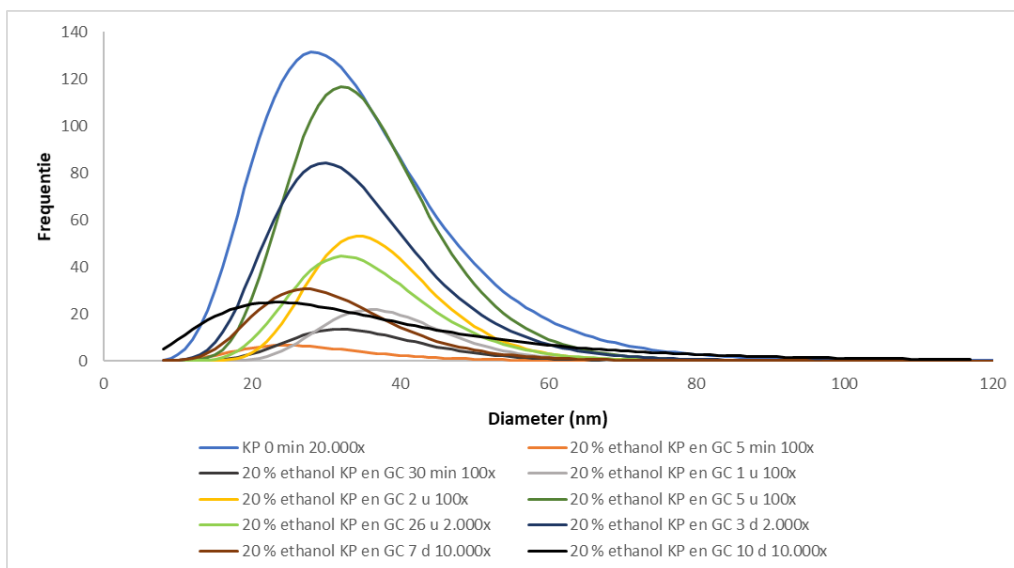
Figuur 62: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote zilvernanopartikels (GP) en geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van 20 % ethanol als leachingmedium

In Figuur 63 wordt de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weergegeven, voor cellulose-zilvernanocomposieten met grote partikels en standaard cellulose in aanwezigheid van 20 % ethanol. Uit Figuur 63 kan afgeleid worden dat vooral kleinere nanopartikels preferentieel leachen en grotere partikels aanwezig blijven op cellulose.



Figuur 63: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote zilvernanopartikels (GP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van 20 % ethanol als leachingmedium

In Figuur 64 wordt de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weergegeven, voor cellulose-zilvernanocomposieten met kleine partikels en geoxideerde cellulose in aanwezigheid van 20 % ethanol.

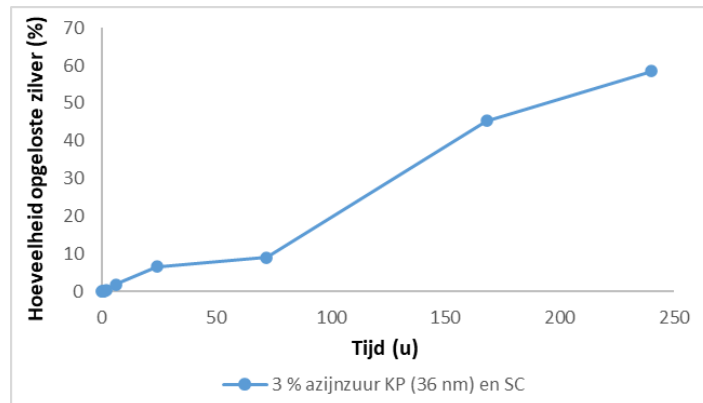


Figuur 64: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernanopartikels (KP) en geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van 20 % ethanol als leachingmedium

Uit Figuur 64 kan afgeleid worden dat de deeltjesgrootteverdeling tot 7 dagen vrij gelijkmatig blijft. Na 7 dagen blijkt dat veel grotere partikels beginnen te leachen, waardoor een bredere deeltjesgrootteverdeling wordt gemeten met de SP-ICP-MS.

4.3.1.2 Invloed van azijnzuur

In Figuur 65 wordt de hoeveelheid opgeloste zilver in functie van tijd weergegeven met 3 % azijnzuur als leachingmedium voor standaard cellulose met kleine zilvernano-partikels.



Figuur 65: Hoeveelheid opgeloste zilver in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernano-partikels (KP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van 3 % azijnzuur

In aanwezigheid van 3 % azijnzuur zijn er geen zilvernano-partikels gedetecteerd met SP-ICP-MS, maar wel enkel opgeloste zilverionen. Uit Figuur 65 kan afgeleid worden dat na 240 u of 10 dagen blootstellen aan 3 % azijnzuur ongeveer 59 % van zilvernano-partikels oplossen. Het oplossingsgedrag is te wijten aan de lage pH van het leachingmedium ca. 2,50, waarbij het zilver terug wordt omgezet in opgeloste zilveracetaat. De methode om opgeloste hoeveelheid zilvernano-partikels te kwantificeren wordt in volgende paragraaf uitgelegd.

De zilverconcentratie die zich initieel afgezet heeft op de pellet, dat blootgesteld wordt aan 3 % azijnzuur, wordt bepaald in onderstaande berekening.

Om de berekening te kunnen uitvoeren moet het zilveragehalte op het einde van leachingproces (na 10 dagen) bepaald worden door de pellet eerst te verbranden met bunsenbrander zonder vlammen op te wekken. Vervolgens wordt de verbrande pellet in de moffeloven op 400 °C gedurende 4 u verast. Hierna wordt het overgebleven zilver opgekookt met 5 ml HNO₃ 1:1 en aangelengd tot 20 ml. Als laatste wordt het zilveragehalte van de oplossing gemeten met ICP-OES. De gemeten concentratie, weergegeven in ppm, wordt gebruikt in de berekening.

Voorbeeldberekening:

Gegeven

Zilvergehalte van pellet na 10 dagen = 3,594 ppm Ag in 20 ml
= 0,07188 mg Ag per 0,6113 g nanocomposiet = 118 mg Ag per g composiet
Uitgeloogde zilverconcentratie na 10 dagen = 5,078 ppm Ag in 20 ml
= 0,1016 mg Ag per 0,6113 g nanocomposiet = 166 mg Ag per g composiet

Gevraagd

Initieel zilveragehalte van pellet = ?

Oplossing

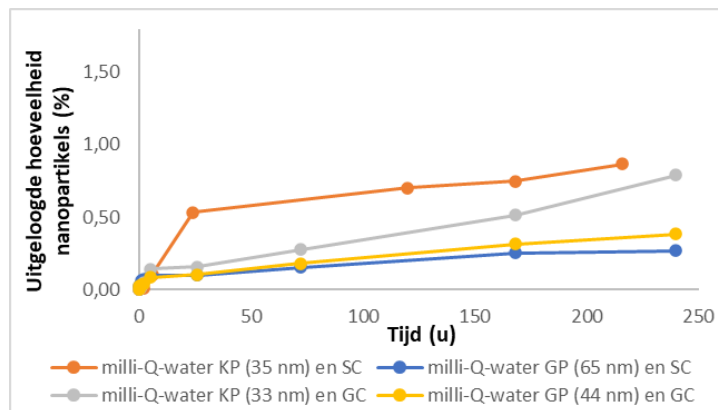
Initieel zilveragehalte van pellet = Zilvergehalte na 10 dagen + Uitgeloogde zilver na 10 dagen
= 118 mg Ag + 166 mg Ag = 284 mg Ag

De procentuele hoeveelheid opgeloste zilver wordt bepaald met vgl. 13.

$$\text{Uitloging (\%)} = \frac{\text{Opgeloste zilverconcentratie}}{\text{Initieel zilveragehalte van pellet}} * 100 \% \quad (13)$$

4.3.1.3 Invloed van water

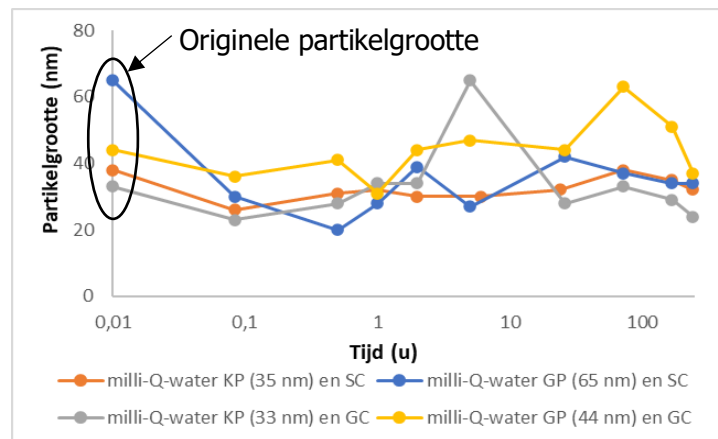
Figuur 66 geeft het leachinggedrag van cellulose-zilvernanocomposieten met kleine of grote partikels en standaard of geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water.



Figuur 66: Uitgeloogde hoeveelheid nanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine partikels (KP) of grote partikels (GP) met standaard cellulose (SC) of geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

Uit Figuur 66 kan afgeleid worden dat over het algemeen bij kleine zilvernanopartikels minder leaching plaatsvindt in milli-Q water media dan in aanwezigheid van 20 % ethanol. Daarnaast logen kleine nanopartikels makkelijker uit dan grote, net zoals in de 20 % ethanol simulantoplossingen. Verder wordt door het functionaliseren van cellulose minder kleine partikels vrijgegeven. Bovendien is ook hier merkbaar dat geoxideerde cellulose met grote partikels meer partikels vrijgeeft dan standaard cellulose.

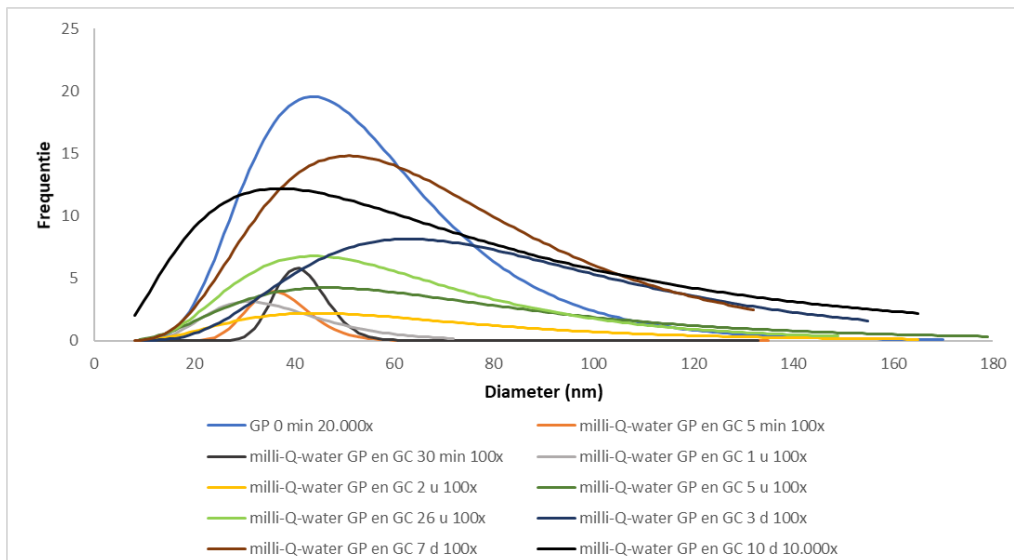
In Figuur 67 wordt de meest frequente partikeldiameter in functie van de tijd weergegeven voor pellets met kleine of grote partikels en standaard of geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water.



Figuur 67: Partikelgrootte van uitgeloogde nanopartikels in functie van tijd voor pellets met kleine partikels (KP) of grote partikels (GP) met standaard cellulose (SC) of geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

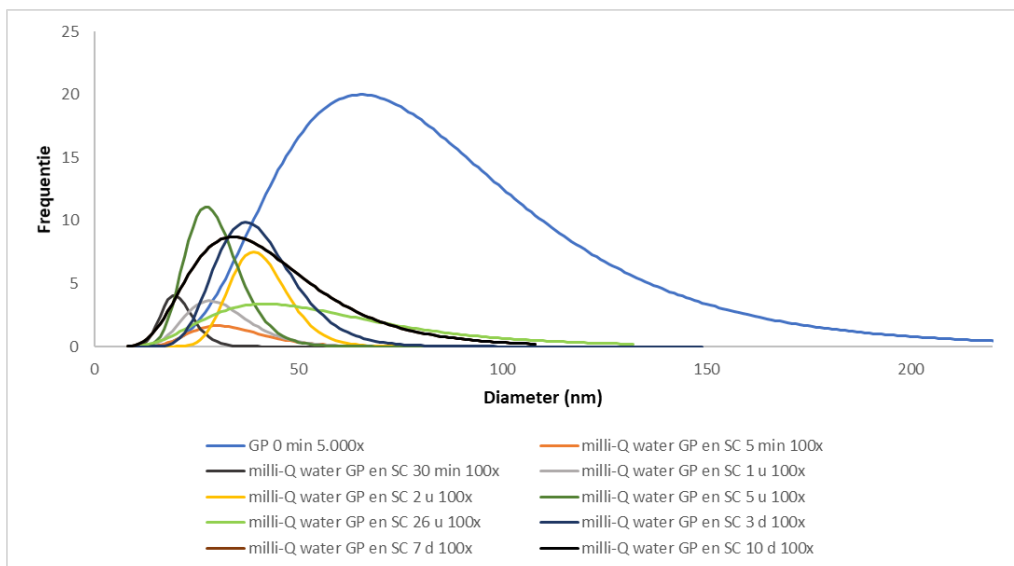
Uit Figuur 67 kan besloten worden dat de gele curve de grootste diameter van uitgeloogde zilvernanopartikels heeft. Verder zijn de uitgeloogde meest frequente partikelgroottes van andere uitgevoerde experimenten vrij stabiel in functie van de tijd en zijn in de grote orde dezelfde, zoals bij de experimenten van 20 % ethanol.

In Figuur 68 wordt de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weergegeven, voor cellulose-zilvernanocomposieten met grote partikels en geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water. Hieruit kan besloten worden dat meer grote partikels leachen bij pellets met grote nanopartikels en geoxideerde cellulose dan bij pellets met grote nanopartikels en standaard cellulose. Het merkwaardige is dat dit gedrag ook voorkomt in 20 % ethanol als leachingmedium (Figuur 62).



Figuur 68: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote zilvernanopartikels (GP) en geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

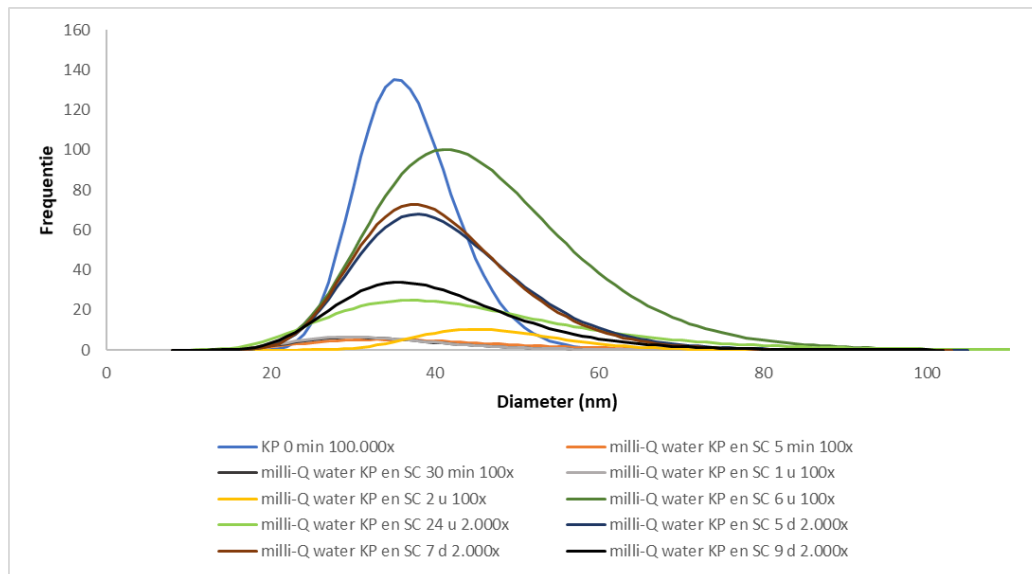
In Figuur 69 wordt de verdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weergegeven, voor pellets met grote partikels en standaard cellulose in aanwezigheid van milli-Q water.



Figuur 69: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote zilvernanopartikels (GP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

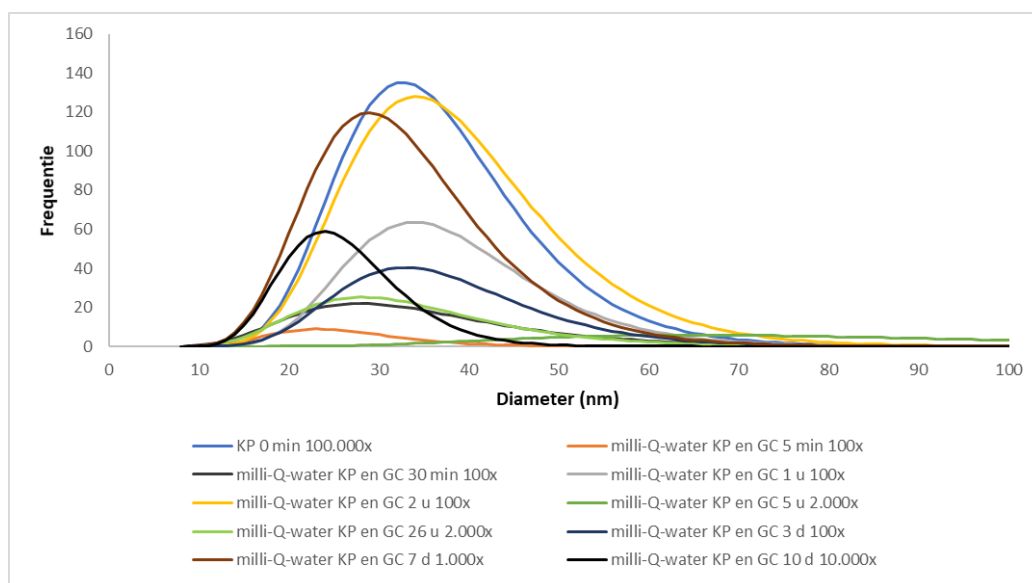
Uit Figuur 69 kan afgeleid worden dat vooral kleinere nanopartikels leachen en grotere partikels aanwezig blijven op cellulose, conform met 20 % ethanol als leachingmedium (Figuur 63).

Figuur 70 geeft de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte kleine zilvernano-partikels in functie van tijd weer met standaard cellulose als gastmatrix. Uit deze figuur kan afgeleid worden dat de deeltjesgrootteverdeling vrij stabiel blijft in functie van de tijd.



Figuur 70: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernano-partikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernano-partikels (KP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

In Figuur 71 wordt de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernano-partikels in functie van tijd weergegeven, voor pellets met kleine partikels en geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water.

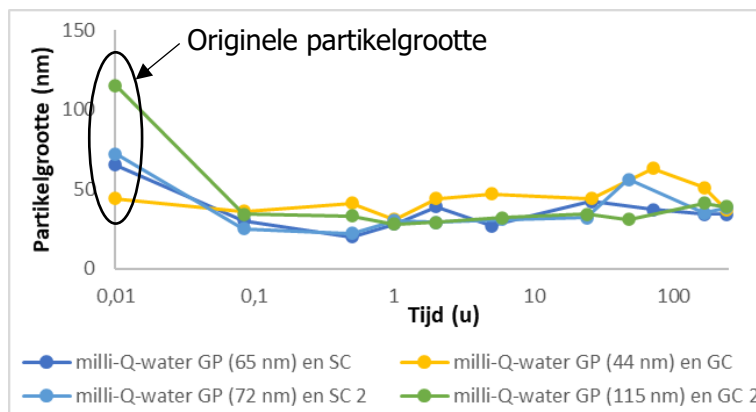


Figuur 71: Deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernano-partikels in functie van tijd voor pellets met kleine zilvernano-partikels (KP) en geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

Uit Figuur 71 kan besloten worden dat de deeltjesgrootteverdeling vrij stabiel blijft tot 3 dagen, waarna vanaf 7 dagen een verschuiving plaatsvindt naar links.

4.3.1.4 Herhaalde metingen

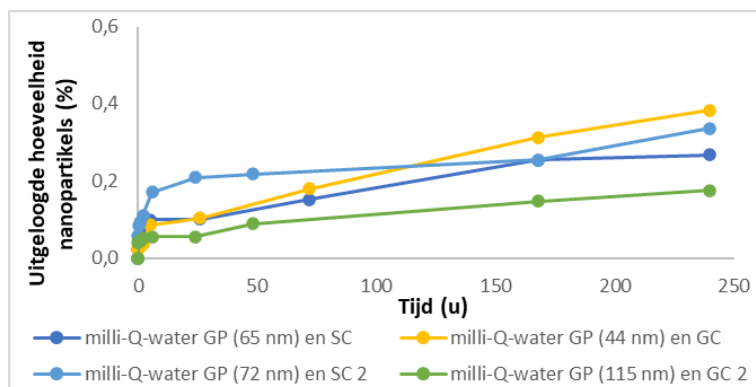
Figuur 72 geeft het herhaalde uitlogingsgedrag van cellulose-zilvernanocomposieten met grote partikels en standaard of geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water weer.



Figuur 72: Uitgeloogde hoeveelheid nanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote partikels (GP) en standaard cellulose (SC) of geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium met herhaling

Uit Figuur 72 kan afgeleid worden dat de herhaalde uitlogingsmetingen, met twee aangeduid in de legende, van geoxideerde cellulose lager ligt dan de eerste meting. Daarnaast blijkt dat het uitlogingsgedrag met standaard cellulose vrij gelijkmatig blijft tijdens de tweede meting.

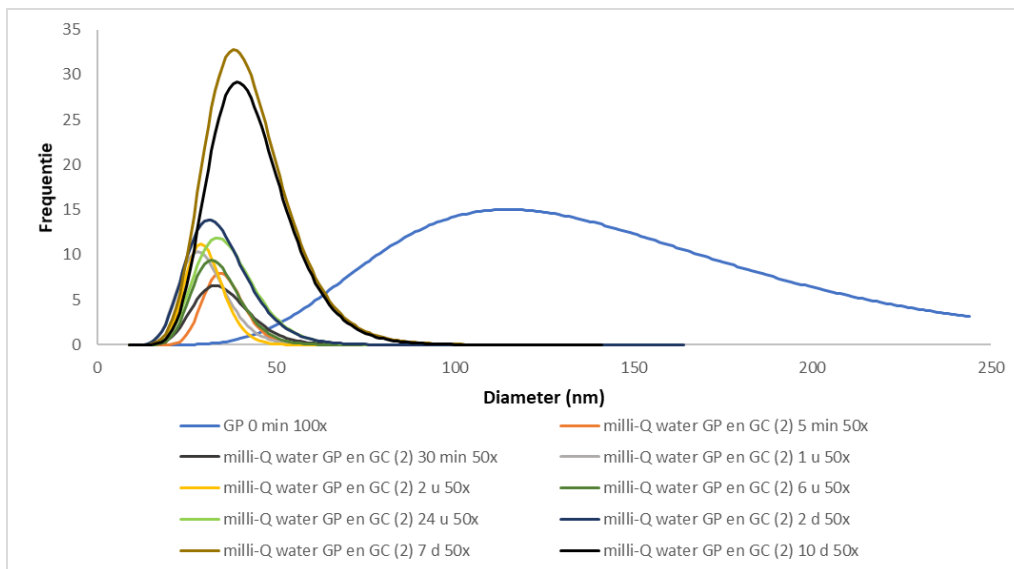
In Figuur 73 wordt de herhaalde meting van meest frequente partikeldiameter in functie van de tijd weergegeven voor pellets met grote partikels en standaard of geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water.



Figuur 73: Partikelgrootte van uitgeloogde nanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote partikels (GP) en standaard cellulose (SC) of geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium met herhaling

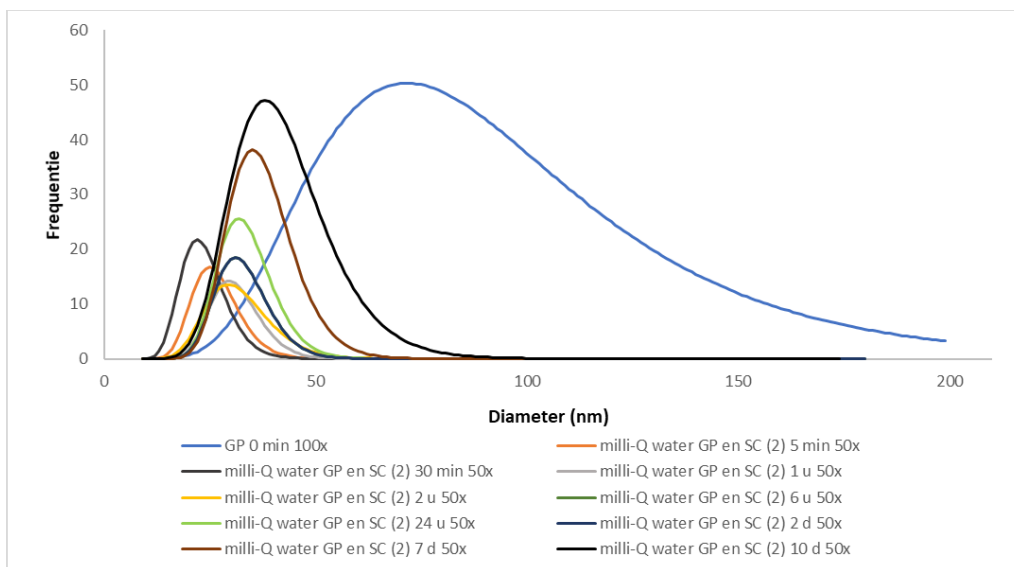
Uit Figuur 73 kan afgeleid worden dat de uitgeloogde partikelgrootte van tweede meting vrij gelijkmatig is gebleven voor de standaard cellulose. Echter voor geoxideerde cellulose is er degelijk een verschil van minimaal 2 nm en maximaal 32 nm. Er kunnen hierbij twee hypothesen gesteld worden: een functionalisering zorgt voor een verhoogde retentie van de grote zilvernanopartikels in de geoxideerde cellulosematrix of de partikelgrootte en -massa zorgt voor meer retentie doordat de originele partikelgrootte van het herhaalde experiment groter is. Om beter inzicht te krijgen over de oorzaak van gedaalde uitlogingscurve van geoxideerde cellulose wordt in volgende paragrafen de deeltjesgrootteverdeling van uitgeloogde zilvernanopartikels geanalyseerd.

In Figuur 74 wordt de herhaalde deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd weergegeven, voor pellets met grote partikels en geoxideerde cellulose in aanwezigheid van milli-Q water. Uit Figuur 74 kan afgeleid worden dat vooral kleine partikels uitgeloopt zijn in tegenstelling tot de eerste meting, waarbij verschillende partikelgroottes vrijgekomen zijn.



Figuur 74: Herhaalde deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote zilvernanopartikels (GP) en geoxideerde cellulose (GC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

In Figuur 75 wordt de herhaalde grootteverdeling van uitgeloopte nanopartikels in functie van tijd weergegeven voor grote partikels en standaard cellulose in aanwezigheid van milli-Q water. Uit Figuur 75 kan afgeleid worden dat de deeltjesgrootteverdeling vrij gelijkmatig is gebleven met de eerste meting.

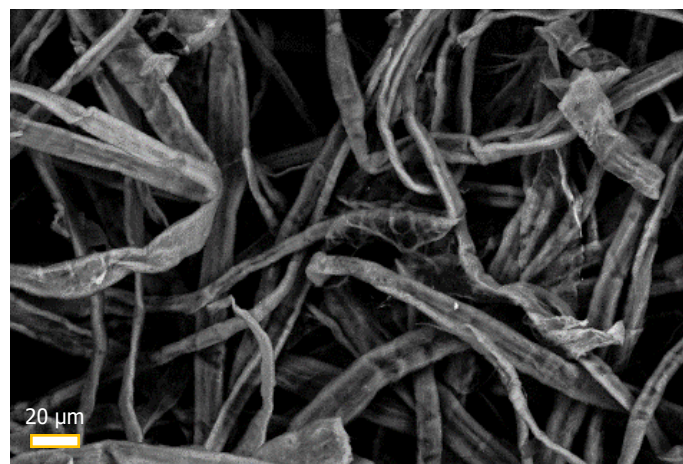


Figuur 75: Herhaalde deeltjesgrootteverdeling van uitgeloopte zilvernanopartikels in functie van tijd voor pellets met grote zilvernanopartikels (GP) en standaard cellulose (SC) in aanwezigheid van milli-Q water als leachingmedium

4.3.2 Invloed van nanopartikelgrootte

Om te bevestigen dat kleine en grote zilvernano-partikels zich afgezet hebben op cellulose worden de SEM-beelden van nanocomposieten geanalyseerd. Daarnaast wordt de nanopartikeldichtheid en ook de deeltjesgrootteverdeling visueel achterhaald. In SEM worden twee soorten elektronen gedetecteerd, namelijk de secundaire en backscattered elektronen. In dit onderzoek worden de SEM-beelden van backscattered elektronen geanalyseerd, omdat deze beelden een hoge gevoeligheid hebben voor verschillen in atoomnummer [94]. Wanneer het atoomnummer stijgt, stijgt ook de helderheid van het materiaal waardoor zilvernano-partikels kunnen gedetecteerd worden. Terwijl secundaire elektronen zorgen voor meer gedetailleerde oppervlakte-informatie van het materiaal.

In Figuur 76 wordt het SEM-beeld van cellulosevezels met kleine nanopartikels weergegeven, waarbij afgeleid kan worden dat geen zilvernano-partikels zichtbaar zijn vanwege de relatief kleine vergroting.



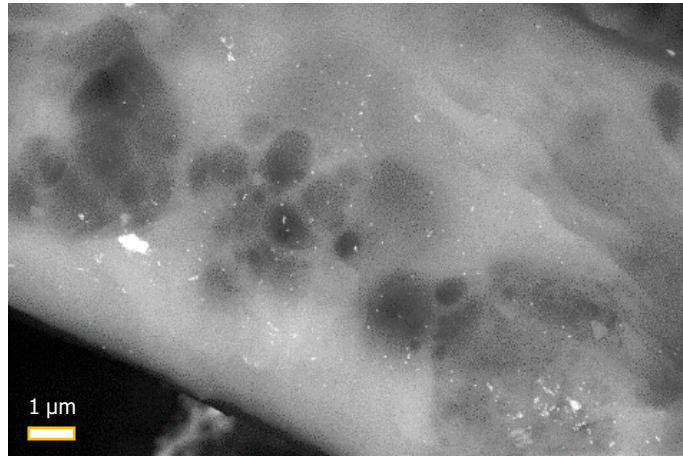
Figuur 76: SEM-beeld van pellets met kleine nanopartikels en cellulose 400x vergroot op schaal van 20 µm

In Figuur 77 wordt het SEM-beeld van één cellulosevezel met kleine nanopartikels en sterkere vergroting weergegeven. Hierbij zijn bepaalde plaatsen zichtbaar waarbij zilvernano-partikels zich mogelijk hebben afgezet. Dus moet het beeld verder vergroot worden.



Figuur 77: SEM-beeld van pellets met kleine nanopartikels en cellulose 2.000x vergroot op schaal van 5 µm

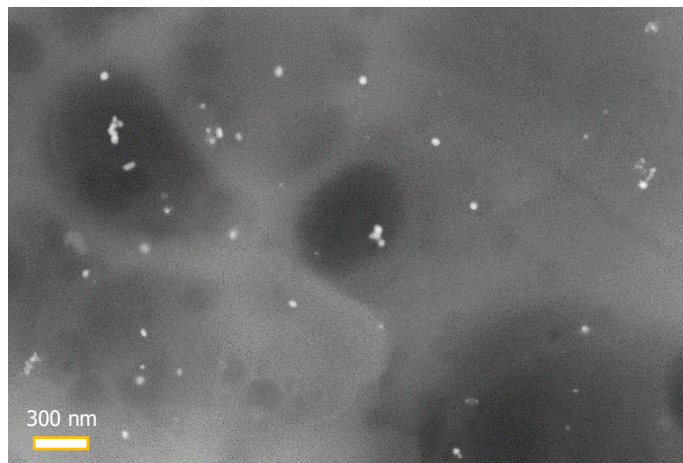
In Figuur 78 wordt het SEM-beeld van één cellulosevezel met kleine nanopartikels en 8.000x vergroting weergegeven.



Figuur 78: SEM-beeld van pellets met kleine nanopartikels en cellulose 8.000x vergroot op schaal van 1 µm

Uit Figuur 78 kan duidelijk afgeleid worden dat de zilvernano-partikels zich degelijk hebben afgezet op verschillende plaatsen van cellulose. Hierbij is ook duidelijk te zien dat de nanopartikeldichtheid op bepaalde plaatsen hoger ligt dan andere plaatsen.

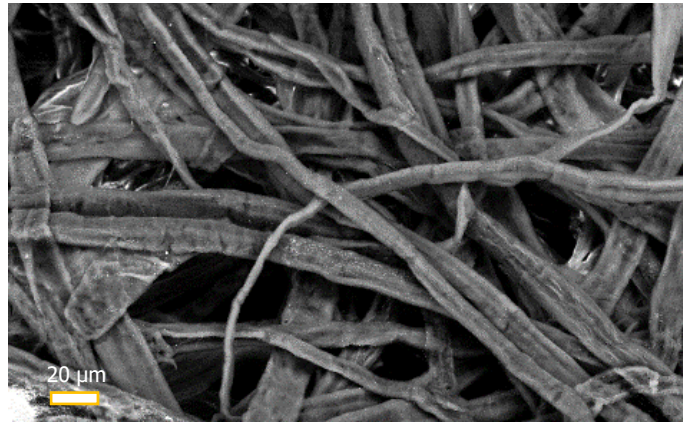
In Figuur 79 wordt het SEM-beeld van één cellulosevezel met kleine nanopartikels en 30.000x vergroting weergegeven.



Figuur 79: SEM-beeld van pellets met kleine nanopartikels en cellulose 30.000x vergroot op schaal van 300 nm

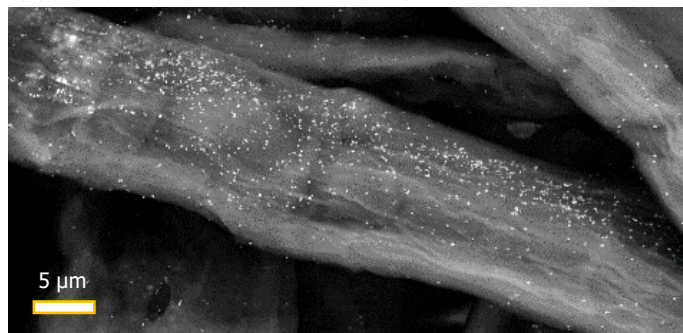
Uit Figuur 79 en de schaal kan afgeleid worden dat er effectief kleine nanopartikels rond ca. 35 nm zich afgezet hebben op de nanocomposiet pellets van cellulose met kleine nanopartikels. Daarnaast zijn er ook enkele agglomeraten zichtbaar die tijdens de synthese of adsorptie gevormd zijn. De zilvernano-partikels zijn sferisch van vorm.

In Figuur 80 wordt het SEM-beeld van cellulosevezels met grote nanopartikels weergegeven. Hierbij kan afgeleid worden dat er geen nanopartikels zichtbaar zijn vanwege de relatief kleine vergroting.



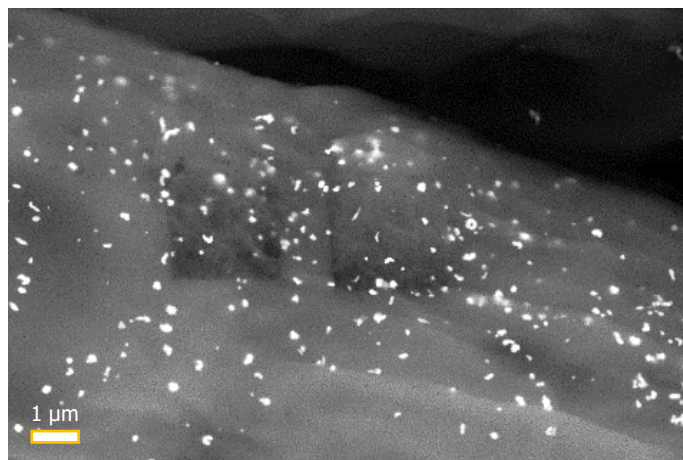
Figuur 80: SEM-beeld van pellets met grote nanopartikels en cellulose 400x vergroot op schaal van 20 μm

In Figuur 81 wordt het SEM-beeld van één cellulosevezel met grote nanopartikels en sterkere vergroting weergegeven. Het is duidelijk merkbaar dat de grote zilvernanopartikels zich hebben afgezet op verschillende plaatsen van cellulose. Echter bij cellulose met kleine partikels en een vergroting van 2.000x waren de zilvernanopartikels nog niet duidelijk zichtbaar, vanwege de grootte van nanopartikels in tegenstelling tot Figuur 81.



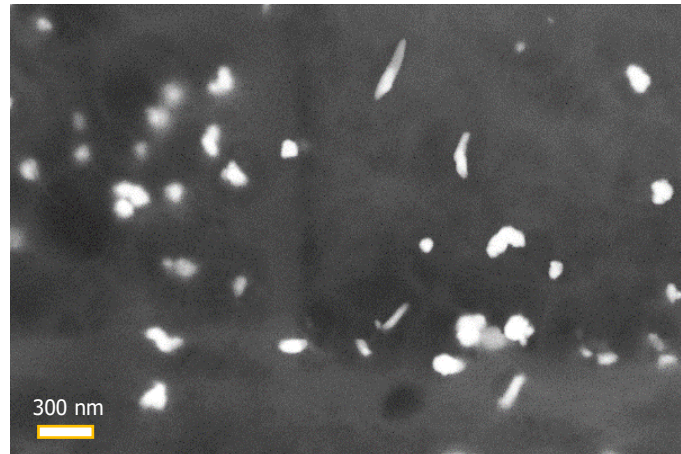
Figuur 81: SEM-beeld van pellets met grote nanopartikels en cellulose 2.000x vergroot op schaal van 5 μm

In Figuur 82 wordt het SEM-beeld van één cellulosevezel met grote nanopartikels en 8.000x vergroting weergegeven. Uit Figuur 82 kan ook afgeleid worden dat de nanopartikeldichtheid op bepaalde plaatsen hoger ligt dan andere plaatsen.



Figuur 82: SEM-beeld van pellets met grote nanopartikels en cellulose 8.000x vergroot op schaal van 1 μm

In Figuur 83 wordt het SEM-beeld van één cellulosevezel met grote nanopartikels en 30.000x vergroting weergegeven. De zilvernano-partikels zijn vooral sferisch van vorm, waarbij ook enkele staafvormige nanopartikels waarneembaar zijn.



Figuur 83: SEM-beeld van pellets met grote nanopartikels en cellulose 30.000x vergroot op schaal van 300 nm

Uit Figuur 83 en de schaal kan afgeleid worden dat er effectief grote nanopartikels rond ca. 70 nm zich afgezet hebben op de nanocomposiet pellets. Daarnaast zijn er ook enkele agglomeraten zichtbaar die tijdens de synthese of adsorptie gevormd zijn.

4.4 Conclusie

De experimenten met voedingssimulanten geven aan dat 20 % ethanol de meeste partikelvrijgave veroorzaakt bij kleine zilvernano-partikels, vergeleken met 10 % ethanol en milli-Q water. Dit gedrag kan te wijten zijn aan de dalende oppervlaktespanning van het leachingmedium met stijgende ethanolconcentratie, waardoor de migratie van nanodeeltjes stijgt [95]. Daarnaast blijkt dat de uitloging bij 10 % en 20 % ethanol weinig verschillen van elkaar, slechts met 1,47 % in 10 dagen tijd. Bovendien migreren kleine partikels beter dan grote partikels, vanwege de relatief lage massa, hetgeen ook wordt bevestigd in de literatuur [2].

De functionalisatie van cellulose zorgt voor betere weerhouding van kleine nanopartikels. De invloed van gefunctionaliseerde cellulose op grote nanopartikels dient verder onderzocht te worden. Bij standaard cellulose met grote nanopartikels logen de relatief kleine partikels van de deeltjesgrootteverdeling vooral uit, terwijl bij geoxideerde cellulose met grote nanopartikels de uitloging plaatsvindt met een bredere deeltjesgrootteverdeling. Bovendien is het gehalte aan gefunctionaliseerde cellulose niet bepaald, waardoor het effect op grote partikels laag geweest kan zijn en daardoor de bepalende factor voor de leaching de partikelgrootte is. Hoewel er beloftevolle indicaties zijn, is er verder onderzoek nodig.

Hoofdstuk 5

Besluit

De synthese-experimenten van zilvernano-partikels geven aan dat het type reductiemiddel een grote invloed heeft op de grootte van nano-partikels dat ook bevestigd wordt in de literatuur. Daarom wordt trinitriumcitraat, een sterker reductiemiddel dan ascorbinezuur, gebruikt voor de synthese van kleine zilvernano-partikels en ascorbinezuur voor de synthese van grote zilvernano-partikels. Bovendien toont het factor-voor-factor experiment met variërende hoeveelheid trinitriumcitraat (reductie- en cappingmiddel) aan dat de doseringsinvloed hiervan beperkt is op de grootte van nano-partikels. Daarnaast kan trinitriumcitraatconcentratie niet oneindig verhoogd worden, aangezien het elektrolyt voor ionenconcentratieverhoging dichtbij het nano-partikeloppervlak zorgt, waardoor de elektrochemische dubbellaag gecompriëerd wordt. Het gevolg hiervan is dat de afstotende kracht tussen zilvernano-partikels verminderd wordt, waardoor meer agglomeraten kunnen gevormd worden. Verder heeft de zilverzoutdosering een grotere invloed op de partikelgrootte dan de reductiemiddeldosering. Daarnaast heeft de dosering van het cappingmiddel een significant effect op de deeltjesgrootteverdeling, waarbij meer partikels met uniforme grootte gevormd worden. Ten slotte vindt door stijgende reactietijd meer groei plaats.

Aan de hand van verkregen informatie in de vorige alinea zijn twee synthesesmethoden ontwikkeld voor het maken van kleine en grote zilvernano-partikels (~35 en ~70 nm) die vervolgens gemengd worden met standaard en gefunctionaliseerde cellulose. Na een analyse van SEM-beelden blijkt dat de nano-partikeldichtheid verschilt over het cellulose-oppervlak en ook agglomeraten gevormd zijn. Uit de SEM-analyse blijkt ook dat het verschil tussen de synthesesmethoden van de grote en kleine deeltjes effectief een merkbaar verschil in partikelgrootte in de zilvernano-compositie opleveren. De vier gesynthetiseerde nano-compositie modellen worden blootgesteld aan voedingssimulanten die milli-Q water (pH = 5,45), 10 % (pH = 4,53) en 20 % (pH = 4,62) ethanol bevatten, waarbij een van de pellets ook blootgesteld wordt aan 3 % azijnzuur (pH = 2,50).

Uit de experimenten met voedingssimulanten blijkt dat de partikelgrootte gedurende de uitlogingsproeven niet systematisch verandert en de uitgelogde partikels steeds stijgen in functie van de tijd. De combinatie van uitlogingsparameters en analytische methode die toegepast wordt, is dus uitermate geschikt voor de migratie van zilvernano-partikels te bestuderen. De uitlogingsexperimenten tonen aan dat 20 % ethanol zorgt voor de meeste nano-partikel migratie in vergelijking met 10 % ethanol en milli-Q water (voor partikels met kleine diameters). Dit fenomeen is het gevolg van de dalende oppervlaktenspanning van het leachingmedium met stijgende ethanolconcentratie. Verder verschilt de uitloging tussen 10 % en 20 % ethanol gedurende 10 dagen weinig (1,47 %). Hierbij domineert het desorptiegedrag op het oplossingsgedrag, omdat door SP-ICP-MS vooral nano-partikels zijn gemeten. Terwijl in 3 % azijnzuur media de aanwezige nano-partikels op de pellet opgelost worden (oplossingsgedrag).

De kleine zilvernano-partikels zijn meer geneigd om te migreren dan grote partikels wat het gevolg is van hun relatief lage massa, conform met de literatuur. Dit wordt aangetoond door de hogere concentraties aan zilverpartikels in de uitgeloopte media van de nanocomposieten die kleine deeltjes bevatten, als in de preferentiële vrijgave van de kleine zilverdeeltjes in composieten die grote deeltjes bevatten. De curves bevestigen de trend dat kleine deeltjes makkelijker leachen dan grote zowel in de procentuele hoeveelheid uitgeloopte nanopartikels curves als de tijdsgebonden grootteverdelingen. De uitzonderingen hierop blijken situaties te zijn waarbij de kleine deeltjes sterk gebonden zitten in de matrix.

Verder zijn er voorzichtige indicaties dat TEMPO gefunctionaliseerde cellulose de leaching beperkt ten opzichte van standaard cellulose, hoewel de mate van oxidatie mogelijk nog kan verhoogd worden door het gebruik van agressieve reactiecondities. De preliminaire data wijzen momenteel aan dat de gefunctionaliseerde cellulose de nanopartikels met kleine grootte vooral tegenhoudt in vergeleken met standaard cellulose. Terwijl de retentie bij grote nanopartikels niet duidelijk is, dat enerzijds te wijten kan zijn aan de fout die geïntroduceerd wordt bij het meten van lage hoeveelheid vrijgestelde deeltjes en anderzijds aan het functionalisatiegehalte van cellulose, waardoor agressievere condities toegepast moeten worden bij de functionalisatie van cellulose om de retentie te verhogen. Om de hypothesen te bevestigen is er verder onderzoek nodig. Ten slotte wordt bij de pellets met grote partikels bevestigd dat enkel kleinere deeltjes van de grootteverdeling uitlogen. De curves bevestigen de trend dat kleine deeltjes makkelijker leachen dan grote zowel in de procentuele hoeveelheid uitgeloopte nanopartikels curves als de tijdsgebonden grootteverdelingen. De uitzonderingen hierop blijken situaties te zijn waarbij de kleine deeltjes sterk gebonden zitten in de matrix.

5.1 Future work

In dit onderzoeksproject zijn de meeste uitlogingsexperimenten eenmaal uitgevoerd. Om de betrouwbaarheid van de meetresultaten te verhogen moeten de experimenten echter verschillende keren uitgevoerd worden. Verder moet het effect van matrixfunctionalisatie op uitloging van grote partikels achterhaald worden. Daarnaast is in dit project gekozen om te werken met een eenvoudige matrix, door additieven die commercieel gebruikt worden voor verpakkingen toe te voegen kunnen de verdere matrixeffecten op uitloging achterhaald worden.

Daarnaast is het interessant om uitlogingsexperimenten uit te voeren op synthetische polymeren zoals PMMA als gastmatrix, om ook fenomenen zoals diffusie van nanopartikels in de vaste fase van thermoplasten in kaart te brengen, naast de desorptie fenomenen die in dit onderzoek werden bestudeerd. Ten slotte kan het effect van mediumtemperatuur op uitloging van zilvernano-partikels achterhaald worden door de contacttemperaturen die vastgelegd zijn in de Verordening nr. 10/2011 toe te passen.

Literatuurlijst

- [1] SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), "The existing and proposed definitions relating to products of nanotechnologies," Brussels, Belgium, 2008.
- [2] T. V. Duncan and K. Pillai, "Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: Diffusion, dissolution, and desorption," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 2–19, 2015, doi: 10.1021/am5062745.
- [3] K. Anandalakshmi, J. Venugobal, and V. Ramasamy, "Characterization of silver nanoparticles by green synthesis method using *Petalium murex* leaf extract and their antibacterial activity," *Appl. Nanosci.*, vol. 6, no. 3, pp. 399–408, 2016, doi: 10.1007/s13204-015-0449-z.
- [4] Y. Fujii, K. Imagawa, T. Omura, T. Suzuki, and H. Minami, "Preparation of Cellulose/Silver Composite Particles Having a Recyclable Catalytic Property," *ACS Omega*, vol. 5, no. 4, pp. 1919–1926, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03634.
- [5] J. García-Barrasa, J. M. López-De-luzuriaga, and M. Monge, "Silver nanoparticles: Synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications," *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 7–19, 2011, doi: 10.2478/s11532-010-0124-x.
- [6] De Europese Commissie, "Verordening betreffende materialen en voorwerpen van kunststof, bestemd om met levensmiddelen in contact te komen," *Publ. van Eur. Unie*, vol. 10, 2011.
- [7] S. A. Blaser, M. Scheringer, M. MacLeod, and K. Hungerbühler, "Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles," *Sci. Total Environ.*, vol. 390, no. 2–3, pp. 396–409, 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.10.010.
- [8] M. C. Stensberg, Q. Wei, E. S. McLaure, D. M. Porterfield, A. Wei, and M. S. Sepúlveda, "Toxicological studies on silver nanoparticles: Challenges and opportunities in assessment, monitoring and imaging," *Nanomedicine*, vol. 6, no. 5, pp. 879–898, 2011, doi: 10.2217/nnm.11.78.
- [9] S. Laurent *et al.*, "Erratum: Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications (Chemical Reviews (2008) 108 (2064))," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 4, p. 2574, 2010, doi: 10.1021/cr900197g.
- [10] A. Sukhanova, S. Bozrova, P. Sokolov, M. Berestovoy, A. Karaulov, and I. Nabiev, "Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2457-x.
- [11] C. N. Lok *et al.*, "Silver nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities," *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 527–534, 2007, doi: 10.1007/s00775-007-0208-z.
- [12] K. H. Hong, "Preparation and properties of electrospun poly (vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings," *Wiley Online Libr.*, vol. 47, no. 1, pp. 43–49, 2007, doi: 10.1002/pen.20660.
- [13] A. A. Keller, S. McFerran, A. Lazareva, and S. Suh, "Global life cycle releases of engineered nanomaterials," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 6, 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1692-4.
- [14] M. N. Uddin, F. Desai, and E. Asmatulu, "Engineered nanomaterials in the environment: bioaccumulation, biomagnification and biotransformation," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 1073–1083, 2020, doi: 10.1007/s10311-019-00947-0.
- [15] E. Vázquez Núñez and G. de la Rosa-Álvarez, "Environmental behavior of engineered nanomaterials in terrestrial ecosystems: Uptake, transformation and trophic transfer," *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, vol. 6, pp. 42–46, 2018, doi: 10.1016/j.coesh.2018.07.011.

- [16] "New Materials: Nanomaterials." https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_2.php (accessed Apr. 01, 2021).
- [17] T. Sadhasivam, H. T. Kim, S. Jung, S. H. Roh, J. H. Park, and H. Y. Jung, "Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. November 2016, pp. 523–534, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.107.
- [18] Y. Cao *et al.*, "Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3783–3787, 2012, doi: 10.1021/nl3016957.
- [19] K.-T. Smith, "The Year of the Periodic Table - What Elements Are Commonly Used as Nanoparticles?," *AZO NANO*, 2019. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5269> (accessed Apr. 18, 2021).
- [20] M. Ghaffari and J. E. N. Dolatabadi, *Nanotechnology for pharmaceuticals*. Tabriz, Iran: Elsevier Inc., 2019.
- [21] P. Cassagnau, "Rheology of Carbon Nanoparticle Suspensions and Nanocomposites," *Rheol. Non-Spherical Part. Suspens.*, pp. 59–75, 2015, doi: 10.1016/B978-1-78548-036-2.50003-4.
- [22] A. Kumar, W. H. Raja, M. K. Bhatt, and A. Hoda, "Study of Electrical and Optical properties of PVC Composites filled with Zinc-Oxide (ZnO) Nanoparticles , Synthesized by Sol-gel and Dropwise Mixing Process," vol. 12, no. 1, pp. 13–24, 2018.
- [23] D. Chi *et al.*, "Ultra-thin ZnO film as an electron transport layer for realizing the high efficiency of organic solar cells," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 24, pp. 14694–14700, 2017, doi: 10.1039/c6ra27543e.
- [24] M. Kaseem, K. Hamad, and Z. U. Rehman, "Review of recent advances in polylactic Acid/TiO₂ composites," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 22, 2019, doi: 10.3390/ma12223659.
- [25] N. Siddiqui, A. Bhardwaj, R. Hada, V. S. Yadav, and D. Goyal, "Synthesis, characterization and antimicrobial study of poly (methyl methacrylate)/Ag nanocomposites," *Vacuum*, vol. 153, pp. 6–11, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.03.036.
- [26] S. M. K. Thiagamani, N. Rajini, S. Siengchin, A. Varada Rajulu, N. Hariram, and N. Ayrilmis, "Influence of silver nanoparticles on the mechanical, thermal and antimicrobial properties of cellulose-based hybrid nanocomposites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 165, no. February, pp. 516–525, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.02.006.
- [27] F. A. C. Juan, G. C. Rene, V. S. Germán, and A. T. S. Laura, "Antimicrobial poly (methyl methacrylate) with silver nanoparticles for dentistry: A systematic review," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 11, 2020, doi: 10.3390/app10114007.
- [28] Y. Parameswaranpillai, Jyotishkumar, Hameed, Nishar, Kurian, Thomas, Yu, "Nanocomposite materials: Synthesis, Properties and Applications."
- [29] L. D. Pachón and G. Rothenberg, "Transition-metal nanoparticles: Synthesis, stability and the leaching issue," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 288–299, 2008, doi: 10.1002/aoc.1382.
- [30] H. Bönemann and R. M. Richards, "Nanoscope metal particles - Synthetic methods and potential applications," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 10, pp. 2455–2480, 2001, doi: 10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::aid-ejic2455>3.0.co;2-z.
- [31] M. Reetz, M. T., Maase, "Redox-Controlled Size-Selective Fabrication of Nanostructured Transition Metal Colloids," *Wiley Online Libr.*, vol. 5, pp. 773–777, 1999, doi: 0935-9648/99/0906-0775.
- [32] K. G. Liu, A. R. Abbasi, A. Azadbakht, M. L. Hu, and A. Morsali, "Deposition of silver nanoparticles on polyester fiber under ultrasound irradiations," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 13–18, 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.04.006.
- [33] K. K. B. S. Gulati, M. Sachdeva, "Capping agents in nanoparticle synthesis: Surfactant and solvent system," *AIP Conf. Proc.*, 2018, doi: <https://doi.org/10.1063/1.5032549>.

- [34] S. Campisi, M. Schiavoni, C. E. Chan-Thaw, and A. Villa, "Untangling the role of the capping agent in nanocatalysis: Recent advances and perspectives," *Catalysts*, vol. 6, no. 12, pp. 1–21, 2016, doi: 10.3390/catal6120185.
- [35] X. Xu, Yongjian, Zuo, Leigang, Lin, Tao, Wang, Jiayong, Yue, "Preparation and Characterization of Cellulose/Ag Nanocomposites," *Soc. Plast. Eng.*, vol. 10, pp. 2220–2229, 2015, doi: 10.1002/pc.23134.
- [36] W. Prasanseang, C. Sriwong, and K. Choojun, "Effect of synthesized Ag nanoparticles by using the different amounts of polyvinylpyrrolidone for Ag-natural rubber hybrid sheets and their antibacterial properties," *Key Eng. Mater.*, vol. 751 KEM, pp. 270–276, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.751.270.
- [37] X. Dong, X. Ji, H. Wu, L. Zhao, J. Li, and W. Yang, "Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 16, pp. 6573–6576, 2009, doi: 10.1021/jp900775b.
- [38] S. M. Li, N. Jia, M. G. Ma, Z. Zhang, Q. H. Liu, and R. C. Sun, "Cellulose-silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 2, pp. 441–447, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.04.060.
- [39] A. R. Silva and G. Unali, "Controlled silver delivery by silver-cellulose nanocomposites prepared by a one-pot green synthesis assisted by microwaves," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 31, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/31/315605.
- [40] M. Gopiraman *et al.*, "Silver coated anionic cellulose nanofiber composites for an efficient antimicrobial activity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 149, pp. 51–59, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.04.084.
- [41] C. Roth, "Veiligheidsinformatieblad: Natriumboorhydride $\geq 97\%$, zeer zuiver," 2020.
- [42] U. T. Khatoon, G. V. S. Nageswara Rao, K. M. Mohan, A. Ramanaviciene, and A. Ramanavicius, "Antibacterial and antifungal activity of silver nanospheres synthesized by tri-sodium citrate assisted chemical approach," *Vacuum*, vol. 146, pp. 259–265, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.10.003.
- [43] Luiz C.S. Maria *et al.*, "Preparation and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Impregnated in Bacterial Cellulose," vol. 20, no. 1, pp. 72–77, 2003.
- [44] G. B. Golubitskii, E. V. Budko, E. M. Basova, A. V. Kostarnoi, and V. M. Ivanov, "Stability of ascorbic acid in aqueous and aqueous-organic solutions for quantitative determination," *J. Anal. Chem.*, vol. 62, no. 8, pp. 742–747, 2007, doi: 10.1134/S1061934807080096.
- [45] A. L. Herbig and C. M. G. C. Renard, "Factors that impact the stability of vitamin C at intermediate temperatures in a food matrix," *Food Chem.*, vol. 220, pp. 444–451, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.012.
- [46] S. C. Santa Maria, Luiz Claudio, Souza, Jacqueline D. C., Aguiar, Monica R. M. P., Wang, Shu H., Mazzei, Jose L., Felzenszwalb, Israel, Amico, "Synthesis, Characterization, and Bactericidal Properties of Composites Based on Crosslinked Resins Containing Silver," *Wiley Intersci.*, 2007, doi: 10.1002/app.27224.
- [47] X. F. Zeng *et al.*, "Effective solution mixing method to fabricate highly transparent and optical functional organic - Inorganic nanocomposite film," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 6, pp. 3253–3258, 2011, doi: 10.1021/ie1016442.
- [48] H. Etemadi, "Silver nanoparticle – polymer nanocomposites," 2016.
- [49] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, and H. van Bekkum, "Selective oxidation of primary alcohols mediated by nitroxyl radical in aqueous solution. Kinetics and mechanism," *Tetrahedron*, vol. 51, no. 29, pp. 8023–8032, 1995, doi: 10.1016/0040-4020(95)00417-7.

- [50] U. Chatterjee and S. K. Jewrajka, "Synthesis of block copolymer-stabilized Au-Ag alloy nanoparticles and fabrication of poly(methyl methacrylate)/Au-Ag nanocomposite film," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 313, no. 2, pp. 717–723, 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.05.028.
- [51] L. Wang and D. Chen, "A one-pot approach to the preparation of silver-PMMA 'shell-core' nanocomposite," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 284, no. 4, pp. 449–454, 2006, doi: 10.1007/s00396-005-1401-7.
- [52] M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, E. Vakalopoulou, I. Tsagkalias, M. D. Ioannidou, and D. S. Achilias, "Synthesis, characterization and reaction kinetics of PMMA/silver nanocomposites prepared via in situ radical polymerization," *Eur. Polym. J.*, vol. 72, pp. 256–269, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.09.019.
- [53] D. Miyashiro, R. Hamano, and K. Umemura, "A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/nano10020186.
- [54] T. Li *et al.*, "Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material," *Nature*, vol. 590, no. 7844, pp. 47–56, 2021, doi: 10.1038/s41586-020-03167-7.
- [55] M. Barathi, A. Santhana Krishna Kumar, and N. Rajesh, "Efficacy of novel Al-Zr impregnated cellulose adsorbent prepared using microwave irradiation for the facile defluoridation of water," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 1325–1335, 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.09.026.
- [56] M. R. De Moura, L. H. C. Mattoso, and V. Zucolotto, "Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging," *J. Food Eng.*, vol. 109, no. 3, pp. 520–524, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.10.030.
- [57] K. Hamad, M. Kaseem, M. Ayyoob, J. Joo, and F. Deri, "Polylactic acid blends: The future of green, light and tough," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 85, pp. 83–127, 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001.
- [58] K. J. Jem and B. Tan, "The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid)," *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 60–70, 2020, doi: 10.1016/j.aiepr.2020.01.002.
- [59] S. Kalbandhe *et al.*, "Pmma Nano-Composites: A Review," Smt Kashibai Navale College of Engineering, 2017.
- [60] D. Živković *et al.*, "Nanomaterials Environmental Risks and Recycling-Actual Issues Ekološki Rizici I Reciklaža Nanomaterijala-Aktuelna Pitanja," *Reciklaža i održivi Razvoj*, vol. 7, pp. 1–8, 2014, [Online]. Available: www.ror.tf.bor.ac.rs.
- [61] O. Myakonkaya, Z. Hu, M. F. Nazar, and J. Eastoe, "Recycling functional colloids and nanoparticles," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 39, pp. 11784–11790, 2010, doi: 10.1002/chem.201000942.
- [62] W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, and R. J. I. Knoop, "A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications," *Polym. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 359–388, 2020, doi: 10.1080/15583724.2019.1673406.
- [63] G. O. Noonan, A. J. Whelton, D. Carlander, and T. V. Duncan, "Measurement methods to evaluate engineered nanomaterial release from food contact materials," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 13, no. 4, pp. 679–692, 2014, doi: 10.1111/1541-4337.12079.
- [64] T. W. and B. Y. Yanmin Huang, Shuxiang Chen, Xin Bing, Cuiling Gao, "Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers," 2011, doi: 0.1002/pts.938.
- [65] N. von Goetz, L. Fabricius, R. Glaus, V. Weitbrecht, D. Günther, and K. Hungerbühler, "Migration of silver from commercial plastic food containers and implications for consumer exposure assessment," *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, vol. 30, no. 3, pp. 612–620, 2013, doi: 10.1080/19440049.2012.762693.

- [66] N. Neubauer *et al.*, "Nanoscale Coloristic Pigments: Upper Limits on Releases from Pigmented Plastic during Environmental Aging, in Food Contact, and by Leaching," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 20, pp. 11669–11680, 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b02578.
- [67] E. Ruggiero, K. Vilsmeier, P. Mueller, S. Pulbere, and W. Wohlleben, "Environmental release from automotive coatings are similar for different (nano)forms of pigments," *Environ. Sci. Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 3039–3048, 2019, doi: 10.1039/c9en00227h.
- [68] A. Kędziora, M. Speruda, E. Krzyżewska, J. Rybka, A. Łukowiak, and G. Bugla-Płoskońska, "Similarities and differences between silver ions and silver in nanoforms as antibacterial agents," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, no. 2, 2018, doi: 10.3390/ijms19020444.
- [69] M. Daghestani *et al.*, "Bactericidal and cytotoxic properties of green synthesized nanosilver using *Rosmarinus officinalis* leaves," *Green Process. Synth.*, vol. 9, no. 1, pp. 230–236, 2020, doi: 10.1515/gps-2020-0025.
- [70] K. Ramos, M. M. Gómez-Gómez, C. Cámara, and L. Ramos, "Silver speciation and characterization of nanoparticles released from plastic food containers by single particle ICPMS," *Talanta*, vol. 151, pp. 83–90, 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2015.12.071.
- [71] H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, C. P. Higgins, and J. F. Ranville, "Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 24, pp. 9361–9369, 2011, doi: 10.1021/ac201952t.
- [72] C. Degueldre, P. Y. Favarger, and S. Wold, "Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 555, no. 2, pp. 263–268, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2005.09.021.
- [73] K. J. Wilkinson, "Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (SP-ICP-MS)," *Université de Montréal*. [https://www.webdepot.umontreal.ca/Usagers/wilkinsk/MonDepotPublic/single-particle-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-\(sp-icpms\).html](https://www.webdepot.umontreal.ca/Usagers/wilkinsk/MonDepotPublic/single-particle-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-(sp-icpms).html) (accessed Mar. 23, 2021).
- [74] P. K. Mathur, Vishal, Bremananth, R, Arya, "Image analysis of PVC / TiO₂ nanocomposites SEM micrographs," 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micron.2020.102952>.
- [75] S. P. Patil and V. V. Burungale, *Physical and chemical properties of nanomaterials*. Published online: Elsevier Inc., 2020.
- [76] J. Krajczewski, K. Kołataj, and A. Kudelski, "Plasmonic nanoparticles in chemical analysis," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 28, pp. 17559–17576, 2017, doi: 10.1039/c7ra01034f.
- [77] B. K. Nanjwade, A. B. Sarkar, and T. Srichana, *Design and Characterization of Nanoparticulate Drug Delivery*. Elsevier Inc., 2018.
- [78] N. Habibi, "Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 55–58, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.04.039.
- [79] S. A. Mansour, "Study of thermal stabilization for polystyrene/carbon nanocomposites via TG/DSC techniques," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 112, no. 2, pp. 579–583, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2595-9.
- [80] D. L. Kramer, "Gels for Photographic Emulsions," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Oxford, UK: Pergamon, 2001.
- [81] M. Frei, "Centrifugation Basics," *Sigma-Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/centrifugation-basics.html> (accessed May 19, 2021).
- [82] "Centrifugation involves separation of liquids and particles," *SlideToDoc*. <https://slidetodoc.com/centrifugation-centrifugation-involves-separation-of-liquids-and-particles-2/> (accessed Jun. 02, 2021).

- [83] K. I. (Swedish M. N. C. Alarcon, Emilio I. (University of Ottawa Heart Institute), Griffith, May (Linköping University), Udekwu, *Silver Nanoparticle Applications In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [84] S. Ashraf *et al.*, "Protein-mediated synthesis, pH-induced reversible agglomeration, toxicity and cellular interaction of silver nanoparticles," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 102, pp. 511–518, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.09.032.
- [85] A. Van Hoonacker and P. Englebienne, *Revisiting Silver Nanoparticle Chemical Synthesis and Stability by Optical Spectroscopy*, vol. 2, no. 4. 2006.
- [86] T. Matsui, Y. Kitagawa, M. Okumura, and Y. Shigeta, "Accurate Standard Hydrogen Electrode Potential and Applications to the Redox Potentials of Vitamin C and NAD/NADH," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 2, pp. 369–376, 2015, doi: 10.1021/jp508308y.
- [87] M. A. Brown, A. Goel, and Z. Abbas, "Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 11, pp. 3790–3794, 2016, doi: 10.1002/anie.201512025.
- [88] D. Paramelle *et al.*, "Rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra," *R. Soc. Chem.*, vol. 139, no. 19, pp. 4855–4861, 2014, doi: Supplementary Information.
- [89] S. Das, K. Bandyopadhyay, and M. M. Ghosh, "Effect of stabilizer concentration on the size of silver nanoparticles synthesized through chemical route," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 123, no. October 2020, p. 108319, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108319.
- [90] R. H. LaMer, Victor K., Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 4847–4854, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- [91] Els Van Hoeck, "Materialen uit kunststof bestemd voor direct contact met voeding: Wat is de impact voor de laboratoria van de recente Verordening (EU) 10/2011," Brussel, België, 2013.
- [92] J. C. Hannon, J. P. Kerry, M. Cruz-Romero, S. Azlin-Hasim, M. Morris, and E. Cummins, "Kinetic desorption models for the release of nanosilver from an experimental nanosilver coating on polystyrene food packaging," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 44, no. July, pp. 149–158, 2017, doi: 10.1016/j.ifset.2017.07.001.
- [93] M. Montazer, A. Shamei, and F. Alimohammadi, "Synthesizing and stabilizing silver nanoparticles on polyamide fabric using silver-ammonia/PVP/UVC," *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 4, pp. 379–385, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.07.011.
- [94] "Scanning Electron Microscopy: Electron microscopy reference focusing on the types of electrons that are detected using scanning electron microscopes," *ThermoFisher Scientific*. <https://www.thermofisher.com/be/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-electrons.html> (accessed May 22, 2021).
- [95] E. Álvarez, G. Vázquez, M. Sánchez-Vilas, B. Sanjurjo, and J. M. Navaza, "Surface tension of organic acids + water binary mixtures from 20°C to 50°C," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 42, no. 5, pp. 957–960, 1997, doi: 10.1021/je970025m.