

Saltillo, Coahuila a 27 de Agosto de 2018

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

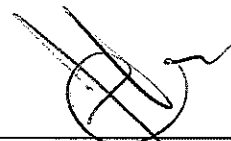
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **YUREYSIS NUÑEZ FIGUERO** Efecto de líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de partículas de plata y materiales gráfiticos en compuestos de PP/EPDM el cual fue presentado el día 24 de agosto de 2018, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

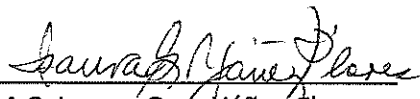
SINODALES



Dr. Roberto Benavides Cantú
Presidente



Dr. José Francisco Hernández Gámez
Secretario



M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Saúl Sánchez Valdés



Dr. Eduardo Ramírez Vargas

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

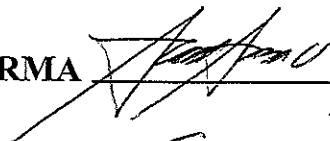
FIRMA



TITULO: Efecto de líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de partículas de plata y materiales grafíticos en compuestos de PP/EPDM

ASESORES: Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA



Dr. Eduardo Ramírez Vargas

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 24 de Agosto de 2018


Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Efecto de líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de partículas de plata y materiales grafíticos en compuestos de PP/EPDM

Presentada por:

YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

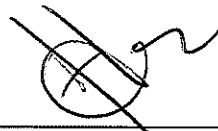
Asesorada por:

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Dr. Eduardo Ramírez Vargas


SINODALES



Dr. Roberto Benavides Cantú
Presidente



Dr. José Francisco Hernández Gámez
Secretario



M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores
Vocal



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Efecto de líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas
de partículas de plata y materiales grafiticos en compuestos de PP/EPDM**

Presentada por:

YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Dr. Eduardo Ramírez Vargas

Saltillo, Coahuila

Agosto, 2018

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de agosto de 2018



YUREYSIS NUÑEZ FIGUEREDO

Nombre y Firma

Agradecimientos...

Son muchas las personas e instituciones que han contribuido al proceso y conclusión de este proyecto, a todos... mi más sincero agradecimiento.

Agradezco al Centro de Inmunología Molecular por permitirme formar parte de él y a aquellas instituciones que mediante su apoyo económico hicieron posible la realización de este proyecto, como el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), el Laboratorio Nacional de Materiales Grafenicos (CONACYT-232753), el Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO) (CONACYT-294030) y a la red de intemperismo REDINMAPLAS.

A mis asesores, el Dr. Saúl Sánchez Valdés y el Dr. Eduardo Ramírez Vargas por su valioso apoyo y disposición durante la realización del proyecto.

Al Dr. Antonio Ledezma por su aporte científico en el tema microbiología y a la Q.F.B Carmen Alvarado por todo el trabajo realizado en esta área.

Al personal de la planta piloto del Departamento de Procesos de Transformación del CIQA por todo su apoyo técnico, especialmente a Rodrigo Cedillo, Sergio Zertuche, Adam Herrera y María Concepción González Cantú.

Al personal del Laboratorio Nacional de Materiales Grafenicos por todo el apoyo recibido, especialmente al Dr Salvador Fernández y a Melissa Moreno.

Al personal del Laboratorio de Caracterización Química, especialmente a Rosario Rangel y al Laboratorio Central de Instrumentación Analítica, muy en especial a María Guadalupe Méndez y Jesús Ángel Cepeda por su gran colaboración.

Un agradecimiento especial al Dr. Joelis Rodríguez por todo su apoyo, tanto profesional como personal.

Mi más eterno agradecimiento a toda mi familia y amigos por siempre estar ahí y confiar en mí.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES.....	2
1.1. Elastómeros termoplásticos	2
1.1.1. Estructura y morfología.....	2
1.1.2. Clasificación.....	3
1.2. Mezclas de elastómeros y termoplásticos.....	3
1.2.1. Mezcla PP/EPDM	3
1.3. Materiales poliméricos antibacterianos	5
1.3.1. Métodos de obtención	5
1.4. Nanopartículas antibacterianas.....	7
1.4.1. Nanopartículas de plata.....	8
1.4.2. Materiales grafiticos.....	9
1.5. Líquidos iónicos	11
1.5.1. Estructura química.....	11
1.5.2. Propiedades fisicoquímicas	11
1.5.3. Mecanismos de estabilización/dispersión	13
2. HIPÓTESIS.....	15
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. General	16
3.2. Específicos.....	16
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
4.1. Preparación de la mezcla PP/EPDM.....	17
4.1.1. Materiales poliméricos	17
4.1.2. Metodología	18
4.2. Síntesis de materiales grafiticos	19
4.2.1. Óxido de grafeno	19
4.2.2. Grafeno/plata	19
4.3. Metodologías para el recubrimiento de la placa de PP/EPDM.....	21
4.3.1. Modificación superficial por descarga corona.....	21
4.3.2. Recubrimiento por fases segregadas	21

4.4. Estudio del efecto de líquidos iónicos en la dispersión y actividad antibacteriana de las partículas	22
4.4.1. Líquidos iónicos	22
4.4.2. Metodología	23
4.5. Técnicas de caracterización	23
4.5.1. Calorimetría diferencial de barrido	23
4.5.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	24
4.5.3. Difracción de Rayos X	24
4.5.4. Espectroscopia Raman	25
4.5.5. Microscopía electrónica de barrido	25
4.5.6. Determinación de la actividad antibacteriana	25
4.5.7. Ensayos de tensión	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
5.1. Caracterización del polipropileno	28
5.1.1. Identificación estructural	28
5.1.2. Propiedades térmicas	29
5.2. Caracterización del EPDM	30
5.2.1. Identificación estructural	30
5.2.2. Propiedades térmicas	31
5.3. Caracterización de la mezcla PP/EPDM	32
5.3.1. Propiedades térmicas	32
5.3.2. Propiedades mecánicas	33
5.4. Caracterización del óxido de grafeno obtenido	33
5.4.1. Morfología	33
5.4.2. Identificación estructural	34
5.4.3. Calidad estructural	36
5.5. Caracterización del compuesto grafeno/plata	37
5.5.1. Morfología	37
5.5.2. Identificación estructural	38
5.5.3. Calidad estructural	38
5.6. Análisis de la actividad antibacteriana de los materiales grafiticos	39
5.7. Selección del método de recubrimiento de las partículas en la placa polimérica	40

5.7.1. Descarga corona	40
5.7.2. Fases segregadas	41
5.7.3. Mezclado en fundido.....	42
5.8. Análisis del efecto de los líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de las partículas.....	44
5.8.1. Efecto del líquido iónico en la dispersión de las partículas.....	45
5.8.2. Efecto en la actividad antibacteriana	50
5.8.3. Posibles interacciones entre los componentes del sistema.....	52
6. CONCLUSIONES	54
7. TRABAJO FUTURO	55
8. BIBLIOGRAFÍA.....	56
9. ANEXOS.....	70

NOMENCLATURA

[A]: anión

Ag: plata

ADN: ácido desoxirribonucleico

ATP: trifosfato de adenosina

BMIMBF₄: 1 hexil 3 metilimidazolio hexafluorofosfato

DSC: calorimetría diferencial de barrido

E.: Escherichia

EPDM: etileno propileno dieno monómero

FT-IR: espectrometría infrarroja con transformada de Fourier

G: material grafitico

GO: óxido de grafeno

H: hidrógeno

HMIMPF₆: 1 butil 3 metilimidazolio tetrafluoroborato

HPLC: cromatografía líquida de alta presión

LI: líquido iónico

PP: polipropileno

rGO: óxido de grafeno reducido

R: cadena alquilo

ROS: especies de oxígeno reactivas

T_c: temperatura de cristalización

T_f: temperatura de fusión

TPE: elastómero termoplástico

TPO: elastómero termoplástico olefínicos

NP: nanopartícula

v/v: fracción volumétrica

ΔH_c : variación de la entalpía de cristalización

ΔH_f : variación de la entalpía de fusión

RESUMEN

Existe una creciente demanda de materiales poliméricos antibacterianos en campos médicos. Los elastómeros termoplásticos, como las mezclas de PP/EPDM, conjuntamente con el empleo de partículas antibacterianas han emergido como candidatos potenciales para esta aplicación por su excelente desempeño. Para aprovechar al máximo las propiedades antimicrobianas de las partículas en un material polimérico se requiere una dispersión uniforme y que éstas se encuentren expuestas para entrar en contacto directo con los microorganismos. La dispersión de las partículas puede ser mejorada mediante el uso de líquidos iónicos. Estos compuestos novedosos han sido considerados disolventes de "diseño", ya que se pueden combinar los iones de acuerdo a la aplicación, y "verdes" por ser amigables con el medio ambiente. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron materiales gráfiticos y partículas de plata, resultando el grafito con plata el de actividad antibacteriana. Para la incorporación de estas partículas a la placa de PP/EPDM, obtenida mediante mezclado en fundido, se evaluaron dos métodos de recubrimiento: deposición de las partículas una vez modificada la placa con descarga corona, y la deposición por compresión de una película con estructura segregada del polímero y partículas. En ambos casos se obtuvo un recubrimiento ineficiente por lo que se preparó una película del polímero con las partículas mediante mezclado en fundido, a la cual se le aplicó una descarga corona para exponer las partículas. Esta película mostró un excelente valor de actividad antimicrobiana de 4.13 y un 97.5% de inhibición en cepas de *E. coli* bajo el método por contacto. Luego, se evaluó el efecto del uso de líquidos iónicos el HMIMPF₆ y el BMIMBF₄ en la dispersión y actividad antibacteriana de las partículas. Se realizaron diferentes formulaciones variando el tipo y el contenido de líquido iónico, así como la concentración de partículas. Los líquidos iónicos potenciaron la actividad antibacteriana de las películas alcanzándose un valor de actividad antimicrobiana de 5.43 y un 99.86% de inhibición. Como resultado se obtuvo un material polimérico con propiedades antibacterianas mejoradas a partir del uso de líquidos iónicos.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento del mercado de los elastómeros termoplásticos ha sido asombroso desde hace pocos años. El gran atractivo de estos materiales es que se procesan de manera más simple y rápida que los elastómeros tradicionales. Además, son reciclables y ofrecen amplias posibilidades de diseño, por lo que su consumo crece de manera continua y se extiende a mercados tan exigentes como la industria médica [1]. Entre los materiales elastómeros termoplásticos destaca la mezcla de polipropileno y EPDM debido a su buen desempeño físico mecánico en un amplio intervalo de temperatura de servicio, bajo costo y fácil obtención [2, 3, 4].

El empleo de materiales poliméricos en la industria médica requiere en muchas ocasiones de propiedades antibacterianas. Por su naturaleza, los polímeros son susceptibles a ataques microbianos provocando riesgos de infecciones sistémicas o fallo del dispositivo [5]. Una solución a este inconveniente es la incorporación de partículas con actividad antimicrobiana en el material polimérico [6, 7, 8].

La incorporación de partículas con propiedades antibacterianas en polímeros, tales como plata [9, 10], cobre [11], óxido de zinc [12], materiales grafiticos [13, 14], entre otras, ha permitido la obtención de nanocompuestos capaces de prevenir el crecimiento y la propagación de microorganismos. Sin embargo, existe un problema inherente a la utilización de partículas y es su tendencia a la aglomeración, lo cual constituye un reto técnico para su procesamiento en matrices poliméricas.

Recientemente, los líquidos iónicos se han utilizado exitosamente como dispersantes y estabilizantes en la síntesis de partículas en un amplio intervalo de condiciones [15, 16, 17, 18]. Estos compuestos también han demostrado ser excelentes plastificantes [19, 20, 21], agentes de acoplamiento y dispersantes de cargas en matrices poliméricas [22, 23], por lo que han sido considerados nuevos candidatos para la obtención de materiales con alto valor agregado.

El presente trabajo de investigación está orientado a la obtención de un elastómero termoplástico de polipropileno y EPDM con actividad antibacteriana a partir del empleo de líquidos iónicos para dispersión de las partículas de plata y los materiales grafiticos incorporados.

1. ANTECEDENTES

1.1. Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos (TPEs) son materiales poliméricos que presentan un balance entre las propiedades de desempeño de un elastómero y la procesabilidad de los termoplásticos, lo cual brinda amplias opciones de diseño y mejores oportunidades de reducción de costos [24].

Los TPEs son utilizados en una amplia gama de aplicaciones que incluyen mercados tan exigentes como el de la bioingeniería, dispositivos médicos y artículos de contacto humano, principalmente por ser hipoalergénicos y por sus características de flexibilidad y resistencia a las temperaturas de esterilización, sustituyendo a polímeros más tóxicos como el PVC flexible [25].

1.1.1. Estructura y morfología

La mayoría de los materiales TPEs son sistemas de fases separadas. Existen excepciones como el Alcryl®, un hule procesable en estado fundido y los materiales basados en ionómeros. La estructura molecular de los TPEs está constituida por una fase "suave" y otra "rígida" que forman regiones diferentes. Las fases pueden estar enlazadas químicamente por polimerización en bloque o de injerto; en otros casos una fina dispersión de las fases es suficiente para obtener la estructura deseada [24].

El tipo de entrecruzamiento presente en la estructura de los elastómeros termoplásticos es el factor clave que los diferencia de los elastómeros termoestables. El entrecruzamiento en polímeros termoestables está formado por enlaces covalentes creados durante el proceso de vulcanización, impidiendo al material fluir y ser reprocesado. En el caso de los TPEs, el entrecruzamiento es reversible y se lleva a cabo por interacciones secundarias no covalentes (puente de hidrogeno, fuerzas de Van der Waals, etc) [26]. La ventaja de emplear interacciones no covalentes para formar reticulaciones es que cuando el material se calienta, éstas se rompen. Esto permite que dicho material pueda ser reprocesado, y lo más

importante, reciclado. Al enfriar el material, se forman nuevamente los dominios y el material se solidifica recuperando su fuerza y elasticidad [27].

La morfología molecular de estas mezclas es bastante compleja por lo que generalmente se considera la fase rígida como una estructura reticulada que permite que ocurran deformaciones y en donde la fase hulosa facilita la recuperación del material [27].

1.1.2. Clasificación

Los materiales TPEs se pueden obtener a partir de tres métodos, de ahí que se puedan clasificar en: copolímeros de bloque o injerto, termoplásticos vulcanizados y las mezclas de elastómeros y termoplásticos [28].

Cada tipo de TPE tiene características similares, pero ofrecen diferentes valores de propiedades como resistencia térmica, durabilidad, elongación y resistencia a la abrasión. Cuando se comparan con los procesos de los elastómeros tradicionales, el ahorro es sustancial, simplemente por el número de operaciones que se requieren para moldearlos [1].

1.2. Mezclas de elastómeros y termoplásticos

Las combinaciones de elastómeros y termoplásticos olefínicos (TPOs) son las más utilizadas de esta familia. Los elastómeros olefínicos están compuestos principalmente de unidades monoméricas de etileno-propileno o isobutileno, por lo que pueden interaccionar con el polipropileno, el polietileno y el etileno vinil acetato. Estas mezclas nos son compatibles químicamente; sin embargo, la compatibilidad física que presentan es suficiente para generar mezclas multifásicas útiles [3]. Una de las mezclas de TPOs más populares es la formada por polipropileno y EPDM y representa una familia importante de materiales de ingeniería [2, 3, 4].

1.2.1. Mezcla PP/EPDM

El éxito de la mezcla de PP/EPDM viene dada por la relación entre sus dos componentes. El polipropileno tiene la ventaja de tener un bajo costo y densidad; también presenta una estructura semicristalina y un punto de fusión relativamente alto lo que permite que tenga resistencia a los aceites, solventes y a las altas

temperaturas. Por otro lado, el EPDM es una buena opción para cubrir la fase elastomérica de este compuesto debido a su estabilidad térmica, bajo costo y temperatura de transición vítrea. Su similitud estructural con el PP hace que los bloques de propileno que contiene el EPDM co-cristalicen con los segmentos de cadena del PP y favorezca la interacción de la mezcla. Una mezcla bien dispersa de PP con EPDM tiene un bajo costo, es sencilla de preparar y tiene un amplio intervalo de temperatura de servicio [24].

La mezcla de PP/EPDM se puede producir mediante el mezclado mecánico de alta intensidad en equipos de altos esfuerzos de corte a temperaturas por encima del punto de fusión del PP. Los componentes se pueden mezclar mutuamente en todas las proporciones, de acuerdo a la aplicación deseada. Cuando el PP es el componente en mayor proporción forma la fase continua, teniendo en cuenta que todos los grados comerciales de éste son mucho menos viscosos que cualquier grado de EPDM. Por otro lado, si el EPDM es el componente mayor tiende a formarse una fase continua hulosa, la cual se contrarresta con la alta relación de viscosidad entre éste y el PP. Por lo tanto, pueden formarse dominios dispersos de EPDM en PP o una co-continuidad de las dos fases [29]. Los cambios en la morfología de la mezcla es una función del contenido del elastómero. Para mantener un buen procesamiento y desempeño de la mezcla a temperatura ambiente, se recomienda una morfología en la cual el EPDM se encuentre disperso en una matriz continua de PP (Figura 1) [27].

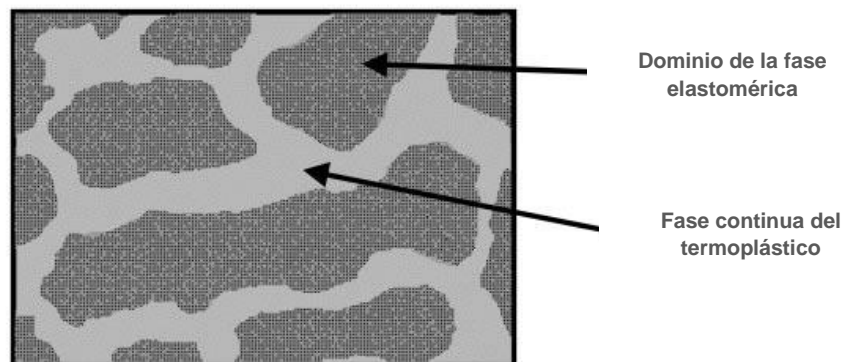


Figura 1. Representación de la morfología de la mezcla en fundido de PP/EPDM [27]

Para mantener una fase elastomérica dispersa en pequeños dominios (0,5 – 5 μm) se recomienda utilizar un contenido de EPDM entre un 20 – 30% de la masa total [29, 30].

1.3. Materiales poliméricos antibacterianos

Los polímeros antimicrobianos ofrecen una eficiente solución a los problemas asociados a la contaminación de piezas plásticas por diferentes microorganismos, impidiendo la formación de biopelículas y venciendo los mecanismos de resistencia.

1.3.1. Métodos de obtención

Una de las formas de obtener materiales poliméricos antibacterianos es la utilización de partículas con esta cualidad, ya sea depositadas en la superficie [31, 32] o incorporadas dentro del material [33, 34, 35]. Para aprovechar al máximo las propiedades antimicrobianas de las partículas en una matriz polimérica se requiere de una dispersión uniforme y su exposición directa, con el fin de favorecer el contacto con los agentes patógenos [36].

En este trabajo se estudiarán dos métodos de recubrimiento para la incorporación de partículas en materiales poliméricos: descarga corona y fases segregadas.

1.3.1.1. Descarga corona

La deposición de partículas en la superficie de los materiales poliméricos requiere de una modificación previa de la misma. La mayoría de los polímeros tienen superficies químicamente inertes e impermeables, con tensiones superficiales bajas, lo que hace que no sean receptivas a la unión con sustratos, materiales de impresión, recubrimientos y adhesivos [37, 38]. La descarga corona es uno de los tratamientos más utilizados para la modificación superficial de los polímeros ya que no requiere solventes, su ejecución es sencilla y se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente (Figura 2) [39, 40, 41].

Este método se basa en la ionización de moléculas del aire al aplicar una descarga eléctrica de alto voltaje. Los gases circundantes se transforman en radicales libres, iones y fotones. Estas partículas altamente energéticas atacan al sustrato atacando enlaces C-C y C-H de la superficie. Como consecuencia de estas reacciones, se

introducen grupos funcionales como peróxidos, $-C=O$, $-COO$, $-CO$, $-NO_2$ dando lugar a un incremento de la polaridad de la superficie.

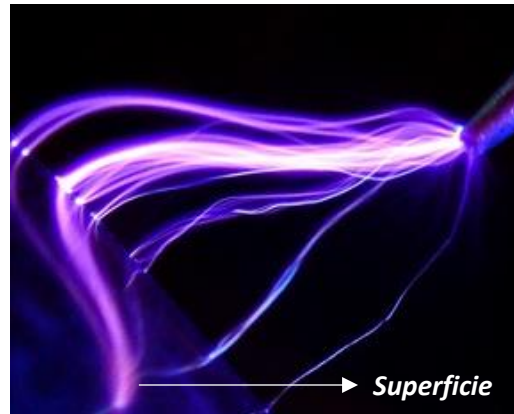


Figura 2. Descarga corona sobre la superficie de un sustrato [42]

La descarga corona provoca adicionalmente un aumento de la rugosidad superficial, la cual va a depender del tiempo de tratamiento, la velocidad y la potencia. La modificación se produce en una delgada capa superficial del polímero, quedando inalteradas las propiedades en el resto del material [43].

1.3.1.2. Fases segregadas

La formación de fases segregadas ha sido muy eficaz en la obtención de compuestos poliméricos conductores. Esta estructura proporciona un material con alta conductividad eléctrica y térmica, con contenidos muy bajos de la carga [44, 45, 46]. Uno de los métodos para obtener una estructura segregada es mediante la compresión directa de la mezcla bien dispersa del polímero y las partículas (Figura 3) [46].

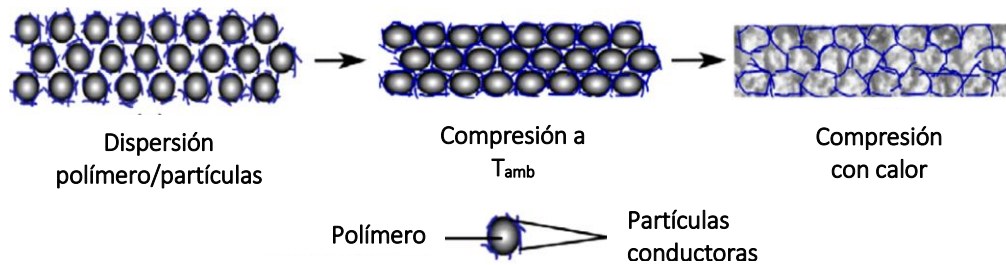


Figura 3. Esquema para la preparación de un compuesto mediante fases segregadas [46]

Las fases segregadas se han utilizado principalmente para obtener compuestos poliméricos conductores a base de materiales de grafeno [47]. Se ha reportado también el uso de partículas metálicas como cobre y plata [48, 49]. Sin embargo, no existen reportes en la literatura de su aplicación en la obtención de materiales poliméricos antibacterianos.

1.4. Nanopartículas antibacterianas

Las nanopartículas antibacterianas son aquellas partículas nanoscópicas (1 – 100 nm) que tienen la capacidad de reducir o eliminar bacterias y cuya acción puede estar medida por dos mecanismos. En el primero el material genera una lesión metabólica en los patógenos que es reversible tras la eliminación o la neutralización del mismo, este efecto es conocido como efecto bacteriostático; en tanto, el segundo mecanismo es irreversible ya que afecta estructuras celulares vitales o la función de la misma y se le conoce como efecto bactericida [50]. Entre las nanopartículas antibacterianas más estudiadas se encuentran las nanopartículas de plata [51, 52, 53] y más reciente, la familia del grafito [54, 55, 56].

El interés que presentan las nanopartículas se basa en que la reducción de tamaño lleva aparejada nuevas propiedades no presentes normalmente en sus homólogos macroscópicos. La alta relación de área superficial a volumen y superficie activa les permite un mayor contacto e interacción con los microorganismos, así como una mayor actividad catalítica [57]. Otras ventajas de las nanopartículas es que presentan baja toxicidad en tejidos humanos a muy bajas concentraciones, menores costos de producción y la posibilidad de sobrepasar los mecanismos de resistencia [58, 59]. Por ende, se han ido utilizando cada vez más en una gran variedad de

aplicaciones clínicas como el revestimiento de material quirúrgico, cremas y geles para la regeneración de tejidos humanos, entre muchas otras [60].

1.4.1. Nanopartículas de plata

Desde hace tiempo se conoce que la plata exhibe una alta toxicidad hacia una amplia gama de microorganismos [61, 62]. Gracias a estas propiedades antimicrobianas de amplio espectro, los iones como las nanopartículas de plata se han utilizado con éxito en la medicina para el tratamiento de lesiones, materiales dentales, revestimiento de materiales de acero inoxidable, telas, impregnación de dispositivos médicos, etc [63].

Sadeghnejad y col., 2014 obtuvieron películas antibacterianas de polietileno recubiertas con nanopartículas de plata mediante descarga corona. En este estudio, demostraron que la calidad del recubrimiento y la actividad antibacteriana dependían proporcionalmente de la potencia y del tiempo de tratamiento. Un aumento de los grupos funcionales y de las cavidades superficiales permite que las nanopartículas se adsorban más fácilmente al material [64]. Reza y Molaei, 2017 llegaron a estos mismos resultados en la preparación de películas de polipropileno recubiertas con nanopartículas de plata [65].

1.4.1.1. Mecanismo de acción antimicrobiana

El mecanismo exacto que emplean las nanopartículas de plata para causar el efecto antibacteriano aún no se conoce claramente y es un tema aún en estudio. Sin embargo, existen varias teorías en la literatura que tratan de explicar el posible mecanismo antibacteriano de estas nanopartículas.

Estudios han demostrado que las nanopartículas de plata tienen la capacidad de adherirse a la pared celular de la bacteria para posteriormente penetrarla, causando cambios estructurales en la membrana celular como la permeabilidad de la misma y lisis celular. Otro mecanismo está relacionado a la formación especies de oxígeno reactivas (ROS) al entran en contacto con la bacteria, ya sea las nanopartículas como los iones de plata, produciendo una alteración en la respiración y la pérdida del contenido intracelular. También ocurre la liberación de iones de plata por las nanopartículas, que pueden interaccionan con los grupos tiol de proteínas de la

pared celular de muchas enzimas vitales interrumpiendo la producción de ATP y la replicación del ADN [66, 67]. La actividad antimicrobiana de las nanopartículas de plata depende principalmente de la interacción nanopartícula – célula, por lo que existen diferentes factores que pueden influenciarla como el tamaño, la forma, la carga, la especie de microorganismo objetivo, entre otras [68, 69, 70, 71].

1.4.2. Materiales gráfiticos

Los materiales derivados del grafito como el grafeno, el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), han demostrado ser agentes antibacterianos de amplio espectro en el control de diversos microorganismos [72, 55].

El grafeno es una lámina plana fina de átomos de carbono en dos dimensiones y estructura hexagonal. Se puede obtener por varios métodos como exfoliación mecánica y química del grafito, la deposición química de vapor utilizando catalizadores metálicos y la técnica de crecimiento epitaxial [73, 74]. El óxido de grafeno es una lámina de grafeno oxidada con grupos funcionales. A partir del GO se puede producir óxido de grafeno reducido (rGO) una vez eliminado sus grupos funcionales con tratamientos térmicos o químicos. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales difieren una de otras. Por ejemplo, el grafeno es un excelente conductor, mientras que el GO es un aislante debido a los grupos funcionales de oxígeno en su superficie. En el caso del rGO, su movilidad de electrones es ajustable ya que depende del grado de reducción del GO (Figura 4).

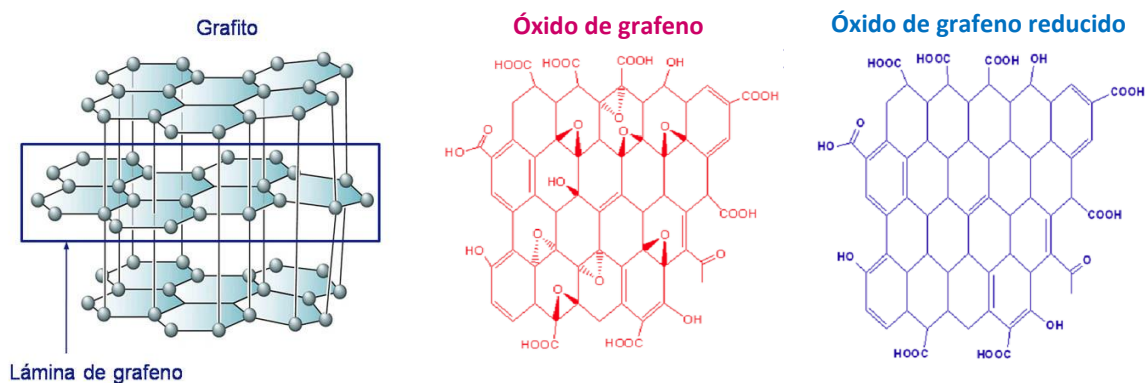


Figura 4. Estructura de algunos de los materiales gráfiticos más importantes

Dada las excelentes propiedades de los materiales gráfiticos, se han venido utilizado de manera exitosa como relleno o revestimiento de alta calidad en materiales poliméricos. Además de brindar una eficaz actividad antibacteriana provee al material de excelentes propiedades de fricción y alta resistencia al desgaste, convirtiéndose en una capa protectora contra arañazos u otro daño físico hacia el sustrato [54].

1.4.2.1. Mecanismo de acción antimicrobiana

Aunque el mecanismo de acción antimicrobiano de los materiales gráfiticos no se conoce en profundidad, se han propuesto dos hipótesis fundamentales para explicarlo. La primera atribuye la actividad al aumento que éste produce en la cantidad de especies oxigenadas reactivas en el interior de las bacterias, lo que genera un estrés oxidativo que induce la inactivación de las proteínas celulares, peroxidación de lípidos, disfunción mitocondrial y eventualmente apoptosis o necrosis celular [75, 76]. La segunda considera como causa fundamental el daño producido en la membrana celular de las bacterias por las terminaciones afiladas de las nanoláminas [77]. La actividad antimicrobiana de los materiales gráfiticos está mediada por las interacciones físicas y químicas cuando entran en contacto directo con las células. Por ende, la actividad antimicrobiana va a depender de las propiedades fisicoquímicas del material gráfitico, tales como el tamaño, la forma, la presencia de grupos funcionales, entre otras [78, 79].

1.4.2.2. Funcionalización con partículas metálicas

Las propiedades únicas de los materiales gráfiticos han posibilitado el desarrollo de estos como plataformas generales para obtener compuestos antimicrobianos [80, 81]. Las partículas metálicas han sido las más utilizadas para la formación de estos sistemas. Esta ha sido la principal vía para estabilizar suspensiones de grafeno en un entorno complejo sin que se produzca aglomeración. La interacción de estas partículas da como resultado cambios en la estructura electrónica del material gráfitico y este efecto ha sido analizado por espectroscopia Raman. [82, 83]. La combinación de materiales gráfiticos y partículas pretende lograr un efecto sinérgico con el objetivo de desarrollar excelentes propiedades compuestas [54].

1.5. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son sales que contienen únicamente especies ionizadas y presentan puntos de fusión por debajo de 100°C [84]. A pesar de esta definición simple, existe un gran número de líquidos iónicos debido a todas las posibles combinaciones de cationes y aniones, ofreciendo así una amplia variedad de propiedades físicas adecuadas para diferentes aplicaciones en la ciencia de polímeros [85], la industria química [86], los sensores electroquímicos [87], entre muchas otras.

1.5.1. Estructura química

Los líquidos iónicos están compuestos por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Una gran parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterociclos nitrogenados; mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos como Cl, P, F, Br, entre otros. Algunos de los cationes más estudiados son los de imidazolio, piridinio, amonio, fosfonio y sulfonio; mientras que en los aniones se incluyen el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bistriflimida y trifluoroacetato. Los iones que componen los líquidos iónicos son muy asimétricos, siendo generalmente el catión más voluminoso, lo cual origina que las fuerzas atractivas catión-anión sean débiles y no se logre un empaquetamiento ordenado como el que ocurre en las sales iónicas convencionales [88].

1.5.2. Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones, debido a esto se han denominado “disolventes de diseño” [89]. Algunas propiedades tales como la estabilidad térmica y la miscibilidad dependen principalmente del anión, mientras que otras propiedades como la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen de la longitud del grupo alquilo del catión, o de su forma y simetría [90].

El bajo punto de fusión que presentan los líquidos iónicos se ve favorecido con la asimetría del catión [91, 92]. Las interacciones intermoleculares débiles debidas al

gran tamaño de los iones y la eficiente distribución de las cargas en el catión también influyen en el punto de fusión de los líquidos iónicos [93].

La mayoría de los líquidos iónicos son estables hasta temperaturas entre 350 – 400 °C, dependiendo siempre de la naturaleza del anión. Un incremento de la hidrofobicidad del anión disminuye la descomposición térmica del líquido iónico [94].

En general, la densidad de los líquidos iónicos decrece conforme se hace más voluminosa la estructura del catión. Los valores medidos hasta el momento varían entre 1.12 g/cm³ y 2.24 g/cm³. Sin embargo, la viscosidad depende tanto del catión como del anión y puede estar comprendida entre 10 – 500 cP. En el caso de los aniones, cuanto mayor número de interacciones débiles tipo puente de hidrógeno sean capaces de generar, más aumentará la viscosidad, mientras que los cationes harán que la viscosidad aumente cuanto más grandes y en mayor número estén los sustituyentes orgánicos [93, 94].

La solubilidad del agua en los líquidos iónicos puede variar desde la miscibilidad total hasta la inmiscibilidad, tan solo con la variación del anión. Todo depende de la capacidad que tenga cada anión de generar enlaces tipo puente de hidrógeno entre cada una de las especies presentes en el medio [95].

Otra de las propiedades más importantes de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor. A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción entre los iones que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales. Esta es la ventaja más importante ya que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles [93, 94].

Ghatee y Moosavi examinaron teóricamente la adsorción de diversos líquidos iónicos sobre materiales de grafeno. Descubrieron que el tipo de anión tiene la mayor contribución a la adsorción, mientras que la masa estérica del catión no juega un papel determinante [96].

La estructura del catión, del anión y la longitud de la cadena de alquilo de los líquidos iónicos pueden influir en la bioactividad de las nanopartículas de plata. Investigaciones anteriores revelaron que el aumento en la longitud de la cadena de alquilo puede influir en la actividad antibacteriana y la toxicidad de las

nanopartículas de plata debido al aumento de la lipofilicidad. Una mayor lipofilicidad puede dar como resultado una penetración más fácil de las nanopartículas en la capa celular de los microorganismos [97, 98, 99]. Además, cadenas de alquilo más largas pueden aumentar la distancia entre las nanopartículas y disminuir la agregación y finalmente, promover la eficacia de las mismas [100].

1.5.3. Mecanismos de estabilización/dispersión

Además de las interacciones que existen en los solventes orgánicos convencionales (puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y de Van der Waals), en los líquidos iónicos son de gran relevancia las interacciones iónicas debido a la atracción y repulsión de las partículas con cargas electrostáticas (Figura 5) [101].

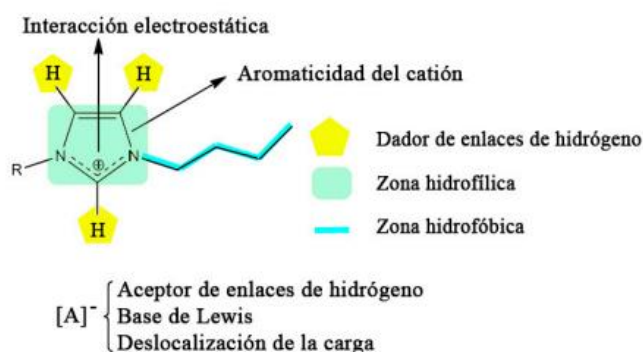


Figura 5. Representación de las posibles interacciones presentes los LIs de imidazol [102]

Los líquidos iónicos derivados del imidazol son uno de los más utilizados en la dispersión de partículas, ya que muestran un alto grado de organización debido a la presencia de un anillo rígido y plano. Los tres sitios de hidrógeno ácido en el catión de imidazol mejoran la direccionalidad del enlace de hidrógeno y otras fuerzas de interacción débiles [103, 104].

Las nanopartículas metálicas pueden estabilizarse en líquidos iónicos mediante concepciones electrostáticas y estéricas, ya que los iones se adsorben muy fuertemente sobre la superficie metálica, mientras que los cationes circundantes limitan el contacto cercano entre las nanopartículas [105]. La carga positiva de los líquidos iónicos que protegen a las nanopartículas podría interactuar con la pared

celular microbiana cargada negativamente y conducir a alteraciones como cambios en la permeabilidad de la pared celular, formación de poros y fugas de componentes intracelulares [106].

En el caso de los materiales gráficos se sugiere que la exfoliación asistida por líquidos iónicos y la subsiguiente estabilización son atribuibles a las interacciones π - π o catión- π entre ambos elementos [107].

2. HIPÓTESIS

El empleo de líquidos iónicos en la incorporación de partículas de plata y materiales gráficos en elastómeros termoplásticos de PP/EPDM mejorará la dispersión y por ende, el desempeño antibacteriano del compuesto.

3. OBJETIVOS

3.1. General

Estudiar el efecto del empleo de líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de partículas de plata y materiales gráficos en compuestos de PP/EPDM.

3.2. Específicos

- Sintetizar materiales gráficos y partículas de plata con actividad antibacteriana.
- Establecer un método de incorporación de las partículas antibacterianas en la superficie de la placa polimérica.
- Evaluar el efecto de diferentes líquidos iónicos sobre la dispersión y propiedades antibacterianas de las partículas
- Elucidar las posibles interacciones entre los componentes del sistema compuesto.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

La serie de experimentos llevada a cabo para alcanzar los objetivos propuestos en el trabajo se muestran en la Figura 6.

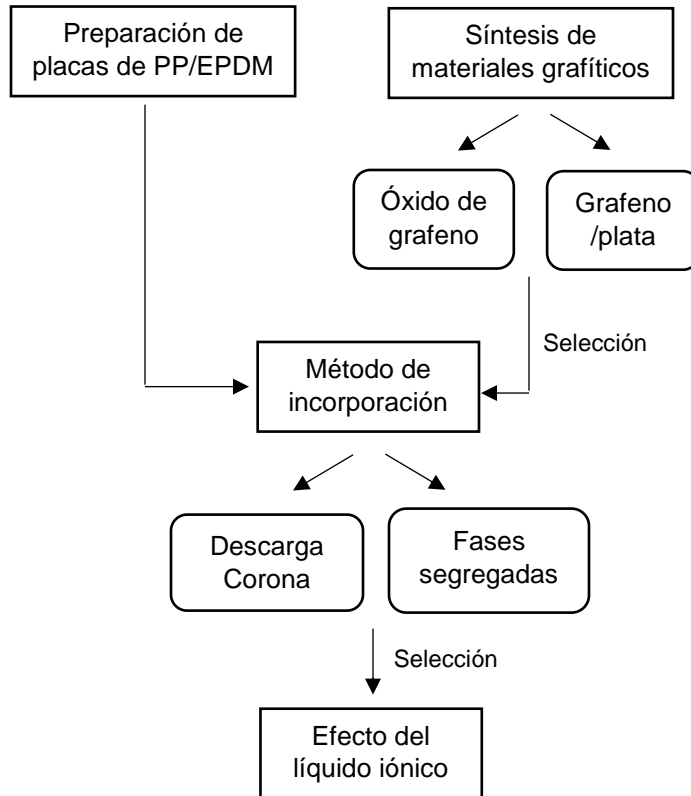


Figura 6. Esquema de la serie de experimentos realizada

4.1. Preparación de la mezcla PP/EPDM

4.1.1. Materiales poliméricos

Los materiales poliméricos utilizados para la obtención del elastómero termoplástico fueron el polipropileno homopolímero Valtec HP423M suministrado por *Indelpro* y el etileno propileno dieno monómero (EPDM) Nordel IP 4770P de *Dow Chemical Company*. En las Tablas 1 y 2 se muestran algunas de las propiedades reportadas por los fabricantes para el PP y el EPDM, respectivamente.

Tabla 1. Propiedades del PP homopolímero Valtec HP423M reportadas por *Indelpro*

Propiedades	Valor	Método ASTM
Densidad (g/cm ³)	0.9	D792A
Índice de fluidez (dg/min)	3.8	D1238
Resistencia la tensión en el punto de cedencia (N/mm ²)	34.0	D638
Resistencia al impacto Izod (J/m)	24.5	D256A
Módulo de flexión (N/mm ²)	1.3	D790B

Tabla 2. Propiedades del EPDM Nordel IP 4770P reportadas por *Dow Chemical*

Propiedades	Valor	Método ASTM
Densidad (g/cm ³)	0.87	D297
Contenido de etileno (% en peso)	70.0	D3900
Contenido de etilideno norborneno (% en peso)	5.0	D6047
Contenido de polipropileno (% en peso)	25.0	D3900
Viscosidad Mooney, ML 1+4 a 125° (MU)	70	D1646

Los materiales poliméricos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja y calorimetría diferencial de barrido para corroborar su estructura química y la determinación de sus propiedades térmicas, respectivamente. En el apartado 4.6 se describen las técnicas analíticas utilizadas.

4.1.2. Metodología

La mezcla de polipropileno y EPDM se obtuvo por mezclado en fundido a una relación 70:30, respectivamente. Para ello se utilizó un mezclador Brabender con rotores tipo CAM a 170°C, 60 rpm durante 10 min. La mezcla polimérica se moldeó por compresión en una prensa hidráulica PHI a 180°C por 15 min. Una vez enfriado los moldes a temperatura ambiente se obtuvieron placas de 2 mm de espesor.

La placa de PP/EPDM obtenida se caracterizó mediante calorimetría diferencial de barrido para analizar su comportamiento térmico y determinar las propiedades

térmicas. También se determinaron propiedades mecánicas de la mezcla por ensayos de tensión. En el apartado 4.6 se describen las técnicas analíticas utilizadas.

4.2. Síntesis de materiales grafíticos

4.2.1. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno se obtuvo en el Laboratorio Nacional de Materiales Grafenicos (LNMG), a partir de un procedimiento aún en estudio por el grupo de trabajo. Como material grafítico de partida se utilizaron hojuelas de grafito de tamaño +100 mesh ($\geq 75\%$ min) de *Sigma-Aldrich* y agua destilada como solvente. Para la oxidación de las láminas se utilizó permanganato de potasio de *Analytyka*, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno al 30%, ambos de *Fermont*.

La primera etapa para la síntesis del óxido de grafeno consistió en la exfoliación mecánica de las hojuelas de grafito. A un vaso precipitado de 2 L se añadió 700 mL de agua destilada y 10 g de grafito. La suspensión se agitó en un mezclador *LSK - L ROSS* a 6000 rpm durante 1 h. Luego se realizó la filtración y el secado de la suspensión en una estufa a 80°C durante toda la noche. Luego, se llevó a cabo la etapa de oxidación. A un vaso precipitado de 150 mL se añadió 100 mL de ácido sulfúrico y 10 g del material grafítico obtenido. La suspensión se agitó en un baño ultrasónico *AS7240AT* a la máxima potencia durante 10 min. Posteriormente, se añadió 2 g de permanganato de potasio y se continuó la agitación en el baño ultrasónico durante 1 h. Para detener la reacción de oxidación se añadió 15 mL de H_2O_2 . Luego se realizaron lavados con agua destilada en una centrífuga *accuSpin™* 3 a 4000 rpm hasta disminuir el pH de la solución hasta 7. Se realizó la filtración y el secado igual al descrito anteriormente.

4.2.2. Grafeno/plata

El compuesto grafeno/plata se obtuvo en el Laboratorio Nacional de Materiales Grafenicos, a partir de un procedimiento aún en estudio. Se utilizó el polvo de grafito de *Sigma-Aldrich* con un tamaño de partículas promedio de 20 μm . En la síntesis de las partículas de plata se utilizó nitrato de plata (precursor), ácido ascórbico

(agente reductor) y ácido cítrico (estabilizante) de *Sigma-Aldrich*. Como solventes se utilizaron agua destilada e isopropanol.

La primera etapa para la síntesis del compuesto grafeno/plata consistió en la exfoliación mecánica del grafito. A un vaso precipitado de 2 L se añadió 700 mL de una agua destilada precalentada (horno microondas a máxima potencia durante 4 min) y 15 g de grafito. La suspensión se agitó en un mezclador *LSK - L ROSS* a 6000 rpm a 80°C durante 1 h. Luego se realizó la filtración y el secado de esta suspensión en una estufa a 80°C durante toda la noche.

La segunda etapa consistió en la síntesis *in situ* de las nanopartículas de plata sobre el material gráfítico obtenido. Éste fue añadido a un vaso precipitado de 2.5 L que contenía una mezcla de 1 L de agua-isopropanol (15% v/v), nitrato de plata (23.1 mM) y ácido cítrico (5 mM) previamente agitada en un mezclador *LSK - L ROSS* a 6000 rpm. Todos los componentes se agitaron durante 5 min y se añadió una solución de ácido ascórbico (92.6 mM) en agua-isopropanol. En esta etapa comenzó la deposición simultánea de las nanopartículas de plata. Se continuó el mezclado de la solución durante 30 min. Luego se realizó la filtración donde se realizaron lavados con agua destilada caliente y finalmente con acetona. En un principio, se esperan nanopartículas con carga neutra. El secado se llevó a cabo a temperatura ambiente por 36 h.

Las proporciones utilizadas de cada componente para obtener una relación en peso 1:2 del material gráfítico y la plata fueron establecidas previamente por el grupo de trabajo (Tabla 3).

Tabla 3. Proporciones utilizadas para la síntesis de G_Ag

Componente	G_Ag (1:2)
Grafito (g)	2.50
AgNO ₃ (g)	7.88
Ácido cítrico (g)	2.00
Ácido ascórbico (g)	16.33/300 mL de agua

La caracterización de los materiales gráfiticos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y concentración mínima inhibitoria. En el apartado 4.6 se describen las técnicas analíticas utilizadas.

4.3. Metodologías para el recubrimiento de la placa de PP/EPDM

4.3.1. Modificación superficial por descarga corona

Previo al tratamiento superficial, la placa de PP/EPDM se lavó con etanol para remover las grasas e impurezas de su superficie. El tratamiento consistió en aplicar una descarga corona sobre la superficie de la placa. Se empleó el Laboratory Corona Treater modelo BD- 20AC a una potencia de 10 kW por 1 min [65]. El tiempo del tratamiento fue aquel en el cual dejó de incrementar la tensión superficial de la placa, de acuerdo a la prueba de marcadores EnerDyne. Estos marcadores proveen una forma rápida y segura de medir la tensión superficial de substratos poliméricos.

La placa tratada superficialmente se sumergió en una solución de las partículas en agua destilada y se asistió por ultrasonido durante 15 min para mejorar la interacción del sistema. Las soluciones de las partículas se prepararon previamente y se utilizó un baño ultrasónico para mejorar la dispersión de la solución. La concentración de partículas utilizada fue a partir de los resultados de las pruebas de actividad antibacteriana.

4.3.2. Recubrimiento por fases segregadas

El recubrimiento por fases segregadas consistió en dos etapas: la obtención de una estructura segregada de partículas/polipropileno y la posterior deposición por compresión en caliente sobre la placa polimérica.

La primera etapa comenzó con la pulverización de los pellets de polipropileno. Los pellets se sumergieron en nitrógeno líquido durante 30 min para facilitar su fractura en el molino ultracentrífugo marca Retsch ZM 100 a 10 000 rpm durante 1 min.

Para lograr una buena dispersión de las partículas, éstas se suspendieron en alcohol y se asistieron por ultrasonido durante 2 h, seguido de agitación magnética a 12 rpm durante 1 h. A esta suspensión, se añadió el polipropileno pulverizado y

se agitó durante 40 min, seguido por ultrasonido durante 30 min. El alcohol fue eliminado por filtración al vacío y evaporado por completo en un horno a 60°C por 2 h. Se obtuvieron partículas de polipropileno impregnadas con una capa de partículas. Estas se comprimieron en una prensa hidráulica PHI primero a temperatura ambiente, 30 MPa durante 5 min y luego a 180°C, 10 kPa durante 3 h. Durante este proceso, debido a la viscosidad del polipropileno fundido, se dificulta la difusión de las partículas dentro del polímero, permaneciendo a lo largo de la región límite formando una estructura de red segregada [46].

En la segunda etapa se recubrió la placa polimérica con la película de partículas y se llevó a cabo una compresión en la prensa hidráulica PHI a 180°C durante 1.5 min. Una vez enfriado los moldes a temperatura ambiente se obtuvieron placas recubiertas de 2 mm de espesor.

Posteriormente, se llevó a cabo el mezclado en fundido del polímero (PP) con las partículas en un extrusor Xplore a 190°C a 100 rpm durante 8 min. Previamente se realizó un premezclado manual del polipropileno pulverizado y las partículas. La mezcla obtenida (PP/G_Ag) se moldeó por compresión en una prensa hidráulica PHI a 190°C por 15 min. Para descubrir las partículas se utilizó el Laboratory Corona Treater modelo BD- 20AC a una potencia de 10 kW por 5 min.

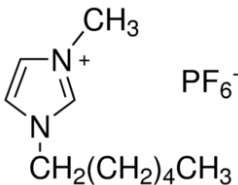
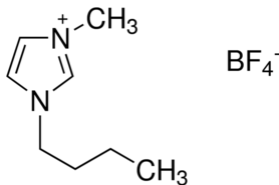
4.4. Estudio del efecto de líquidos iónicos en la dispersión y actividad antibacteriana de las partículas

Una vez obtenidas las partículas antibacterianas y establecido el método de incorporación en el material polimérico se estudió la influencia del uso de líquidos iónicos en la dispersión y actividad antibacteriana de las partículas.

4.4.1. Líquidos iónicos

Se estudiaron dos líquidos iónicos comerciales, el 1 hexil 3 metilimidazolio hexafluorofosfato (HMIMPF₆) y el 1 butil 3 metilimidazolio tetrafluoroborato (BMIMBF₄), de *Sigma Aldrich*. Ambos presentan el catión imidazolio en su estructura y se diferencian entre sí por la longitud de la cadena alquilo y el tipo de anión. En la Tabla 4 se muestra la estructura química y las propiedades reportadas por el fabricante.

Tabla 4. Estructura química y propiedades de los líquidos iónicos utilizados

Líquidos iónicos		
Propiedades	HMIMPF ₆	BMIMBF ₄
Estructura química		
Masa molecular (g/mol)	312.24	226.02
Pureza (% , HPLC)	≥97.00	≥98.00

4.4.2. Metodología

La incorporación del líquido iónico se realizó de la siguiente manera: en un vaso de precipitado se colocó la cantidad de partículas a utilizar, se añadió el líquido iónico y se realizó un mezclado manual hasta lograr una consistencia homogénea [108, 109]. Se realizaron diferentes formulaciones variando el tipo y el contenido de líquido iónico, así como la concentración de partículas. El contenido de líquido iónico a utilizar estuvo acorde con la cantidad de partículas antibacterianas a utilizar, que a su vez, fue un resultado de las pruebas de actividad antibacteriana. No obstante, en la literatura se encuentra reportado el uso de hasta un 70% en peso de líquido iónico [110].

La mezcla de partículas/líquido iónico fue añadida al extrusor Xplore que contenía el polipropileno ya fundido a 190°C a 100 rpm. El mezclado de las partículas/LI/PP se realizó a estas mismas condiciones durante 8 min. Las películas se obtuvieron por compresión en una prensa hidráulica PHI a 190°C por 15 min.

4.5. Técnicas de caracterización

4.5.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite medir los efectos térmicos asociados a los cambios físicos o químicos de una muestra. Con el fin de observar las transiciones térmicas de las materias primas poliméricas y su mezcla

se realizaron análisis de DSC en el calorímetro DSC 2920 de *TA Instruments*. Se realizaron tres barridos: calentamiento – enfriamiento – calentamiento para cada muestra (8 – 10 mg) a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno. El primer barrido de calentamiento tiene como objetivo borrar el historial térmico del material. A partir de esta técnica se obtuvo información sobre las temperaturas de transición vítrea, de fusión y de cristalización de los materiales poliméricos, así como las diferencias en la entalpía de cada transición.

4.5.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) permite observar las vibraciones de los enlaces químicos y así obtener información sobre la estructura molecular del material. Esta técnica fue utilizada para la identificación de las materias primas poliméricas mediante el espectrómetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR. Las mediciones se realizaron en modo transmitancia en un intervalo espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ y 100 barridos por muestra.

4.5.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X provee información sobre la estructura y arreglo atómico de un material. Esta técnica se utilizó en la caracterización de los materiales gráficos sintetizados. El patrón de difracción fue obtenido en un equipo Bruker D8 Advance Eco utilizando una radiación de cobre K α con longitud de onda $\lambda = 1.5406$ Å, 40 kV y 25 mA. El espectro fue recogido en ángulos 2θ entre 5 – 90° ($\Delta 2\theta = 0.02^\circ/\text{seg.}$) con un tiempo de integración de 0.4 segundos por paso.

La distancia interplanar se determinó a partir de la ley de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red cristalina, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El tamaño del cristalito se determinó a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño cristalino promedio de las partículas, λ es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos X, β es el ancho a la media altura de la reflexión escogida y θ es el ángulo correspondiente al máximo de intensidad de dicha reflexión.

4.5.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de un material a partir del examen de la radiación dispersada resultante de la interacción de un fotón con la materia. Esta técnica se utilizó en la caracterización de los materiales gráficos sintetizados. Las mediciones se realizaron en un espectrómetro Horiba XplorA con un láser de longitud de onda de 532 nm.

4.5.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Esta técnica fue empleada en la caracterización morfológica de los materiales gráficos y en el análisis de la dispersión de las partículas sobre la superficie de la placa polimérica. Para ello se utilizaron los microscopios electrónicos JEOL modelo JSM-7401F y JCM 6000. Se realizó el mapeo superficial de las partículas sobre la superficie de la placa para analizar su dispersión mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

4.5.6. Determinación de la actividad antibacteriana

Para las partículas sintetizadas se determinó la concentración inhibitoria mínima, es decir, la concentración que en un período de tiempo determinado, es capaz de inhibir el crecimiento *in vitro* del inóculo bacteriano previamente estandarizado (concentración conocida de bacterias). Esta prueba se llevó a cabo por microdilución, exponiendo a la cepa bacteriana a diferentes concentraciones de las

partículas, de acuerdo a la experiencia del grupo de trabajo. Se utilizó como microorganismo de importancia clínica cepas de la bacteria *Escherichia coli* ATCC-25922.

La determinación de la actividad antimicrobiana de la superficie polimérica se realizó por el método estándar normalizado conocido como método por contacto bajo la norma Industrial Japonesa Estándar Z 2801-2000 [111]. Los experimentos fueron realizados por el grupo de trabajo del Laboratorio de Microbiología de CIQA. La muestra se inoculó con un cultivo de microorganismo a una concentración conocida durante 24 h. Al concluir el tiempo de exposición se determinó la actividad antimicrobiana (R) y el porcentaje de inhibición (I), de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$R = \left(\log \frac{\text{Blanco}_{T24}}{\text{Blanco}_{T0}} - \log \frac{\text{Muestra}_{T24}}{\text{Blanco}_{T0}} \right)$$

$$I = \frac{\text{Blanco}_{T0} - \text{Muestra}_{T24}}{\text{Blanco}_{T0}} \cdot 100$$

donde:

Blanco_{T0}: concentración inicial de bacterias.

Blanco_{T24}: concentración de bacterias después de 24 h.

Muestra_{T24}: concentración de bacterias después de 24 h de inoculada la muestra.

Según la norma, para una eficaz actividad antibacteriana el valor de R debe ser mayor a 2.0. La prueba se realizó por triplicado.

4.5.7. Ensayos de tensión

Los ensayos de tensión permiten determinar diferentes propiedades mecánicas de un material cuando se somete a esfuerzos de tensión. Este ensayo se le realizó a la placa de PP/EPDM según la norma ASTM D 638-01. Las muestras se acondicionaron a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por 48 horas. Las mediciones se realizaron en una máquina universal MTS Criterion 43. Se maquinaron probetas tipo V con las dimensiones descritas en la norma a partir de

placas moldeadas por compresión. Se utilizó una celda de carga de 500 N, una velocidad de prueba de 10 mm/min y una separación entre mordazas de una pulgada. A partir de este ensayo se determinó la resistencia a la tensión, la elongación a la ruptura y el módulo de elasticidad.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización del polipropileno

5.1.1. Identificación estructural

El espectro infrarrojo de transmitancia del polipropileno utilizado para la conformación del elastómero termoplástico se muestra en la Figura 7.

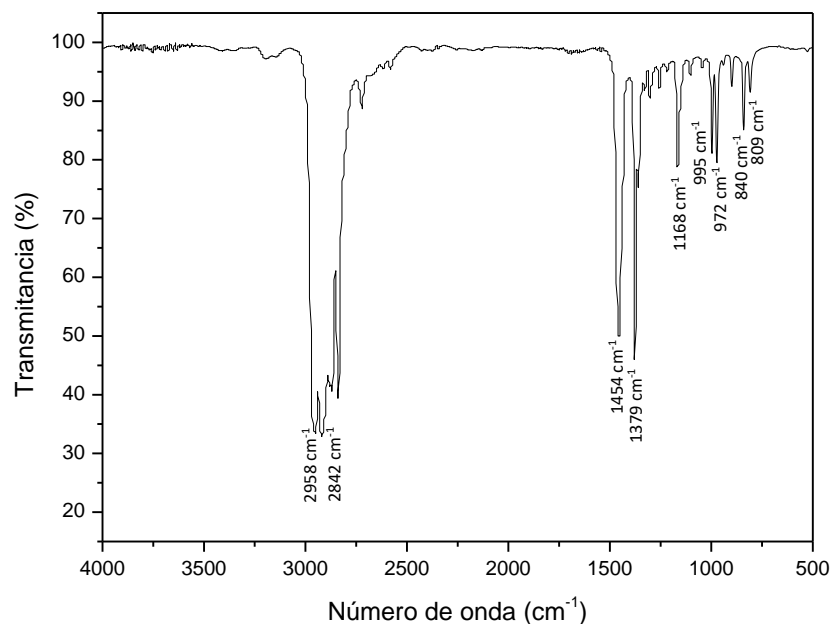


Figura 7. Espectro FT-IR del polipropileno Valtec HP423M

En la Figura 7 se observan las absorciones de distinta intensidad del polipropileno, siendo la más intensa de $2958 - 2842 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a la superposición de las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}-$. La señal en 1454 y 1379 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}-$, respectivamente. La señal en 1168 cm^{-1} está relacionada a las vibraciones de estiramiento del grupo $\text{C} - \text{C}$. Otra señal característica se encuentra en 995 y 972 cm^{-1} , la cual corresponde a las vibraciones oscilantes del grupo $-\text{CH}_3$. Las señales en 840 y 809 cm^{-1} corresponden a las vibraciones oscilantes del grupo $-\text{CH}-$ y de estiramiento del grupo $\text{C} - \text{C}$, respectivamente. Este espectro coincide con el reportado en la literatura para el PP [112], lo cual asegura que se trabajó con la estructura correcta de este material.

5.1.2. Propiedades térmicas

Para completar la identificación del polipropileno se determinaron sus propiedades térmicas a partir de DSC, tal como se muestra en la Figura 8.

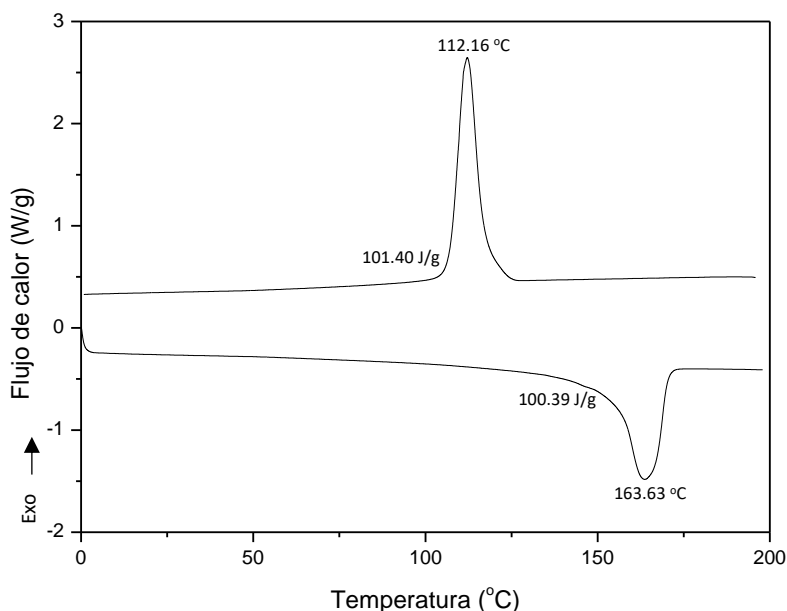


Figura 8. Termograma DSC del polipropileno Valtec HP423M

En la Figura 8 se muestra la exoterma de cristalización para el polipropileno durante el proceso de enfriamiento y la endoterma de fusión durante el segundo calentamiento. A partir del termograma se obtuvieron los valores de las temperaturas de cristalización (T_c) y de fusión (T_f), así como las entalpías de transición (ΔH) (Tabla 5).

Tabla 5. Propiedades térmicas del polipropileno Valtec HP423M

Polipropileno			
T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
112.16	101.4	163.63	100.39

Los valores obtenidos de las propiedades térmicas analizadas coinciden con lo reportado en la literatura para el polipropileno [113].

5.2. Caracterización del EPDM

5.2.1. Identificación estructural

La Figura 9 presenta el espectro infrarrojo de transmitancia del EPDM utilizado para la conformación del elastómero termoplástico.

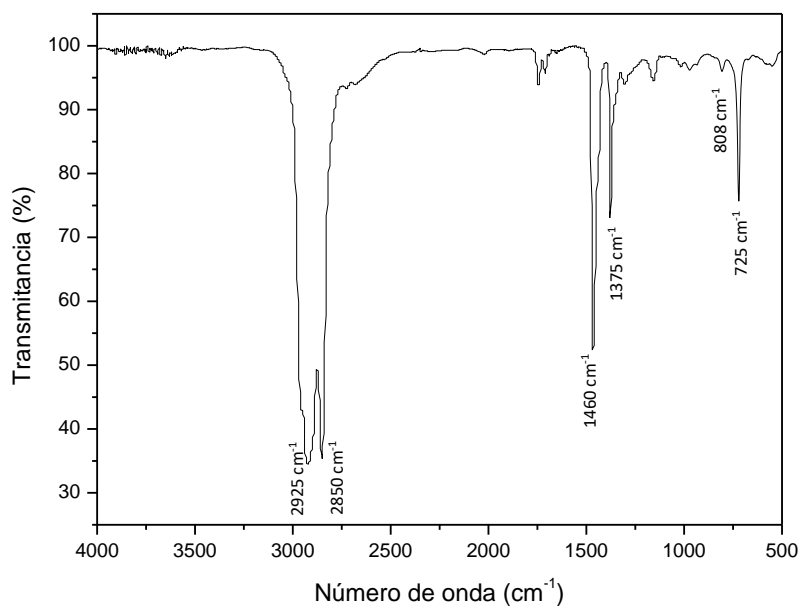


Figura 9. Espectro FT-IR del EPDM Nordel IP 4770P

En la Figura 9 se pueden observar las absorciones de distinta intensidad del EPDM. La señal de 2925 – 2850 cm^{-1} corresponde a la superposición de las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}-$. Las vibraciones de estiramiento de los grupos $-\text{CH}-$ del polipropileno se localizan a 1460 y 1375 cm^{-1} . Las vibraciones de flexión de los grupos CH del doble enlace pueden observarse a 725 y 808 cm^{-1} . Este espectro coincide con el reportado en la literatura para el EPDM [114], lo cual asegura que se trabajó con la estructura correcta.

5.2.2. Propiedades térmicas

Para determinar las propiedades térmicas del EPDM se analizó su comportamiento térmico mediante DSC, tal como se muestra en la Figura 10.

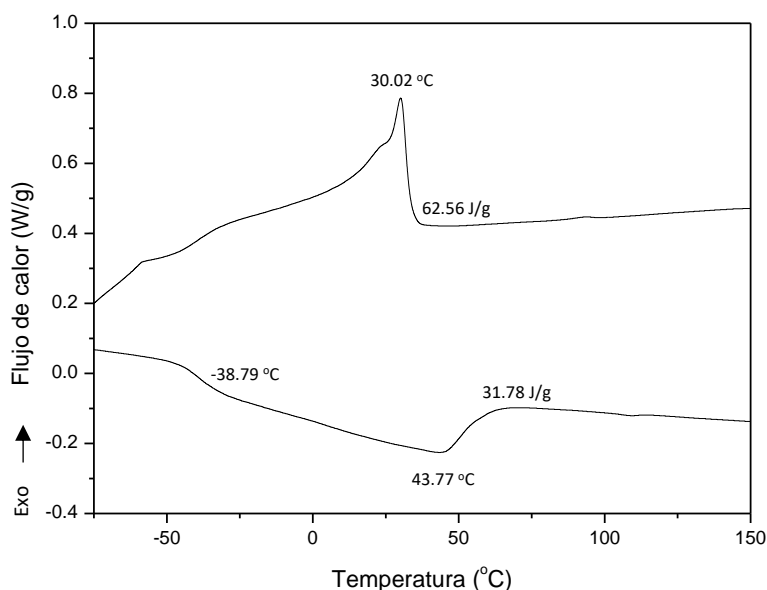


Figura 10. Termograma DSC del EPDM Nordel 4770P

En la Figura 10 se muestra la exoterma de cristalización característica de la secuencia del etileno-propileno del EPDM, así como la endoterma de fusión durante el calentamiento. A partir del termograma se obtuvieron los valores de las temperaturas de transición vítrea, de cristalización y de fusión, así como las entalpías de transición (Tabla 6).

Tabla 6. Propiedades térmicas del EPDM Nordel IP 4770P

EPDM				
T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
-38.79	30.02	62.56	43.77	31.78

Los valores obtenidos de las propiedades térmicas coinciden con lo reportado en la literatura para el EPDM [115].

5.3. Caracterización de la mezcla PP/EPDM

5.3.1. Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de la mezcla PP/EPDM obtenida a partir del mezclado en fundido de ambos polímeros en una relación 70:30 se muestra en la Figura 11.

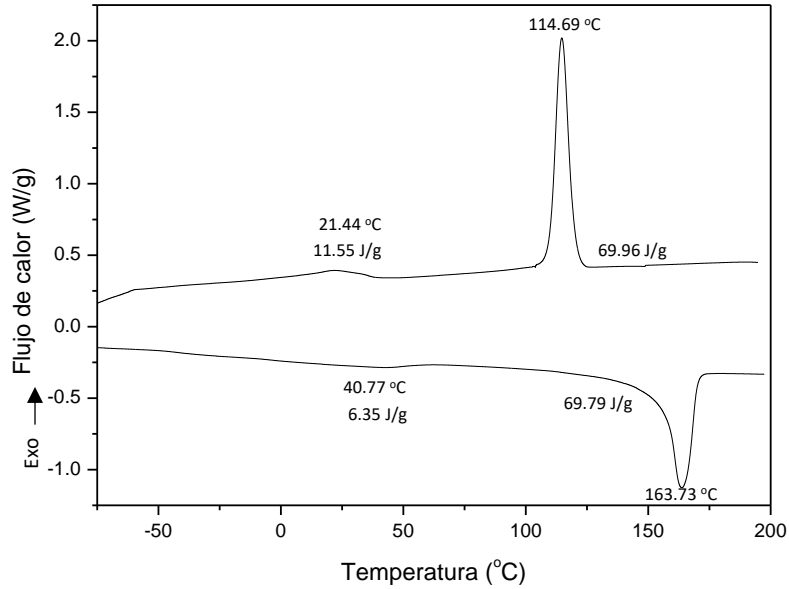


Figura 11. Termograma DSC de la mezcla PP/EPDM

A partir del termograma se obtuvieron los valores de las temperaturas de cristalización y de fusión, así como las entalpías de transición de cada fase de la mezcla inmiscible (Tabla 7). El comportamiento de la fusión y de la cristalización de la fase termoplástica no se afectó debido a la presencia del elastómero. Sin embargo, se observó un desplazamiento de la exoterma de cristalización del EPDM hacia regiones de menor temperatura. La disminución de la temperatura de cristalización del EPDM es consecuencia de la restricción del movimiento de las cadenas debido a la presencia del polipropileno (fase continua).

Tabla 7. Propiedades térmicas de la mezcla PP/EPDM

Mezcla PP/EPDM							
Fase PP				Fase EPDM			
T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)
114.69	69.96	163.73	69.79	21.44	11.55	40.77	6.35

5.3.2. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de la mezcla PP/EPDM determinadas por ensayos de tensión se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades mecánicas de la mezcla PP/EPDM

Mezcla PP/EPDM		
Resistencia a la tensión (kgf/mm²)	Elongación a la ruptura (%)	Módulo de elasticidad (kgf/mm²)
3.80 ± 0.17	689.68 ± 27.17	33.43 ± 3.69

Los valores obtenidos de las propiedades mecánicas coinciden con lo reportado en la literatura para mezclas de PP/EPDM [115, 116]. En el anexo 1 se muestran los resultados obtenidos en cada caso.

5.4. Caracterización del óxido de grafeno obtenido

5.4.1. Morfología

En la Figura 12 a se muestra una micrografía SEM del grafito utilizado para la obtención del óxido de grafeno, en la cual se puede observar como las partículas adoptan forma de láminas apiladas de tamaño micrométrico y bordes lisos.

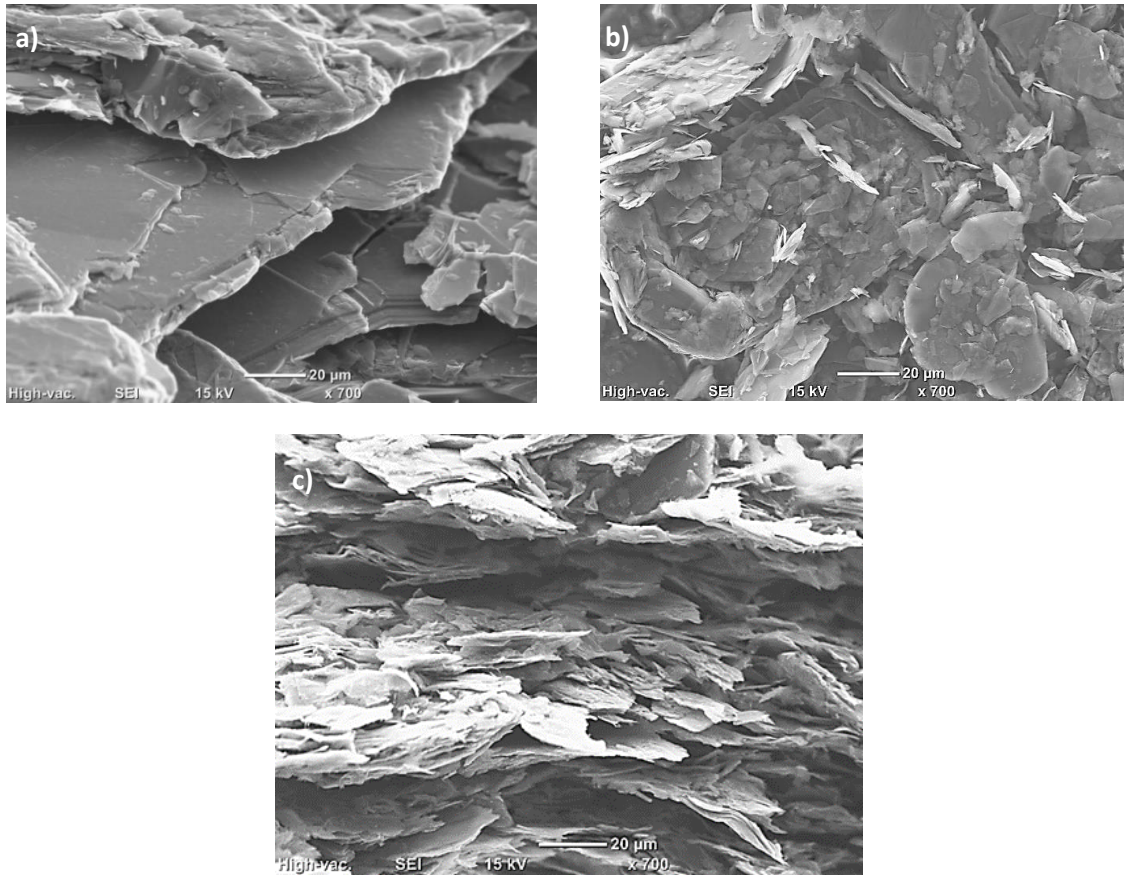


Figura 12. Micrografías SEM (JEOL JSM-7401F) a) grafito, b) exfoliado y c) oxidado

El proceso de agitación mecánica redujo el diámetro de las hojuelas de grafito como consecuencia de la velocidad de corte, tal como se muestra en la Figura 12 b. Una vez ocurrida la oxidación química (Figura 12 c) se muestran las hojas con superficies y bordes corrugados.

5.4.2. Identificación estructural

La identificación de los materiales gráfiticos se realizó mediante el análisis de los difractogramas de rayos X (Figura 13). El grafito presenta un pico intenso característico que corresponde a la reflexión (002) alrededor de los 26.5° en 2θ [117] con una distancia interlaminar de 0.34 nm.

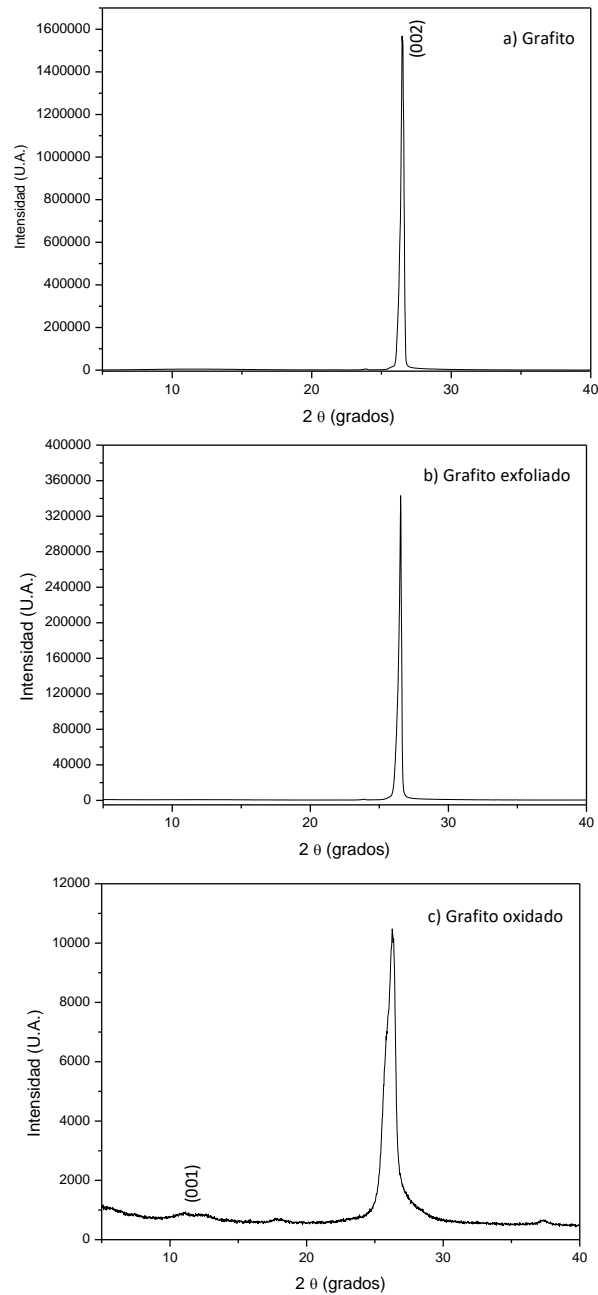


Figura 13. Difractogramas de rayos X a) grafito, b) exfoliado y c) oxidado

El material gráfitico obtenido mediante agitación mecánica presenta un pico definido en la posición del grafito pero de menor intensidad, debido a la disminución del tamaño del cristalito; sin embargo, no ocurrió la exfoliación del grafito. Tras la oxidación se observa una señal de muy baja intensidad alrededor de los 11° en 2θ que corresponde a la reflexión (001) típica del óxido de grafeno [117], con una

separación interlaminar de 0.80 nm. También se presenta la señal de grafito, lo cual indica que no ocurrió una oxidación total de las hojas. El ensanchamiento de la señal correspondiente a la reflexión (002) indica heterogeneidades en la distancia y la pérdida del orden gráfico [118]. El tamaño del cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer para el grafito, el grafito exfoliado y oxidado es 218 nm, 68 nm y 20 nm, respectivamente.

5.4.3. Calidad estructural

La calidad estructural de los materiales gráficos obtenidos se analizó mediante los espectros Raman, tal como se muestra en la Figura 14.

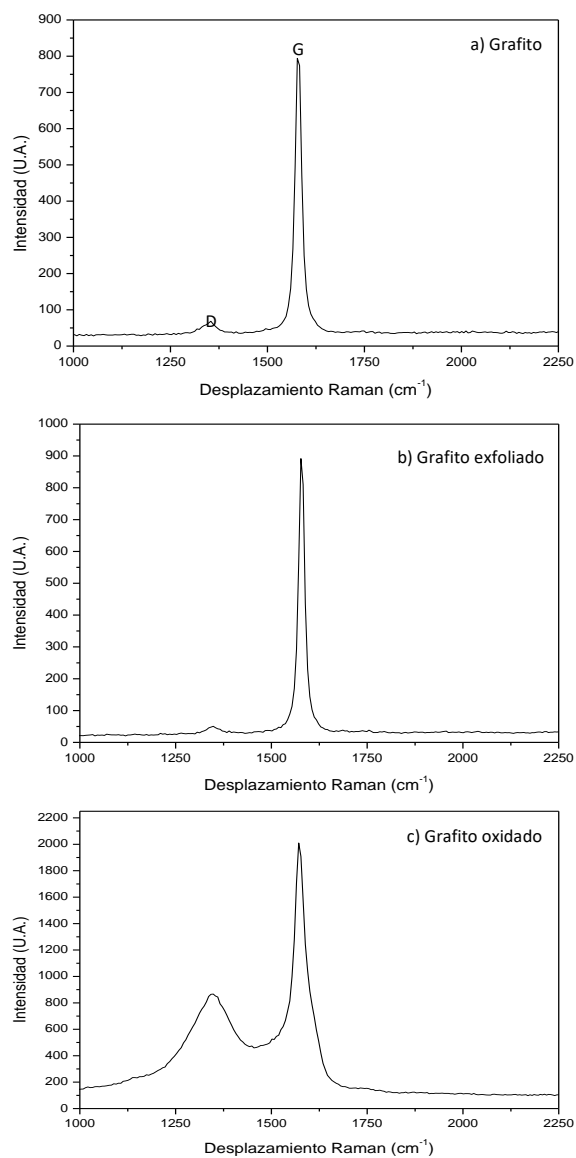


Figura 14. Espectro Raman a) grafito, b) exfoliado y c) oxidado

El grafito presenta una banda muy intensa y definida a 1580 cm^{-1} (banda G), característico de la presencia de dominios de átomos de carbono sp^2 [119]. A 1350 cm^{-1} se presenta la banda D con baja intensidad, propia de los defectos en la estructura del material [120]. Para el grafito exfoliado se observan las mismas señales que para el grafito, lo cual ratifica que no ocurrió la exfoliación de las hojas durante el proceso de agitación mecánica. Tras la reacción de oxidación ocurre un daño en la estructura gráfica, lo cual se puede observar en el espectro del óxido de grafito. La banda D irrumpe con fuerza e incrementa su ancho al igual que la banda G, indicando una menor cristalinidad y desorden de las capas gráficas [121] [122].

5.5. Caracterización del compuesto grafeno/plata

5.5.1. Morfología

La morfología del material gráfico con plata se muestra en la Figura 15.

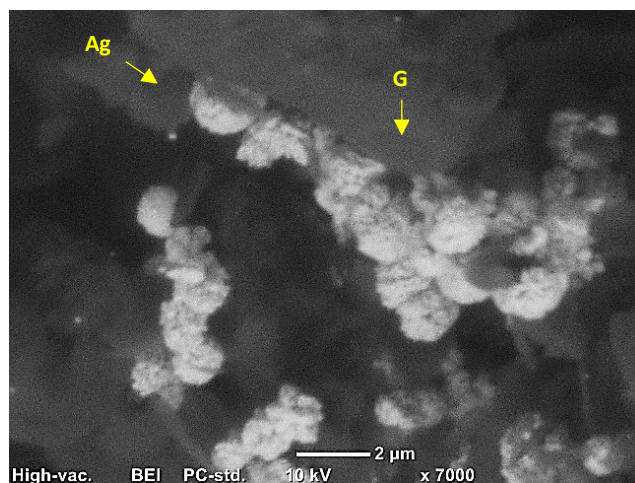


Figura 15. Micrografía SEM (JEOL JCM 6000) del material gráfico con plata

La micrografía de la Figura 15 confirma la presencia de partículas de plata cuasi-esféricas de tamaño micrométrico sobre y dentro de las hojas del material gráfico. La síntesis *in situ* de partículas de plata evita la aglomeración de las hojas gráficas y a su vez contribuye a la exfoliación de las mismas [82, 83].

5.5.2. Identificación estructural

La presencia de plata en el material gráfico se corroboró por difracción de rayos X. El patrón de difracción correspondiente se muestra en la Figura 16. Los picos observados en 2θ a 38.2° y 44.5° son asignados a los planos cristalográficos (111) y (200), respectivamente de la estructura cúbica centrada en las caras correspondientes a la plata [123].

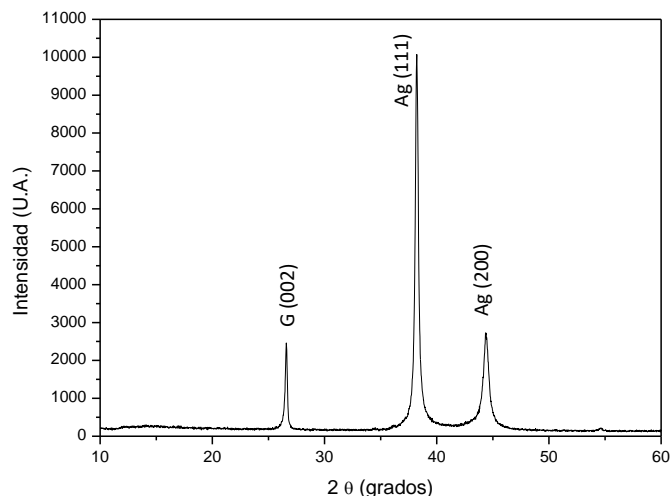


Figura 16. Difractograma de rayos X del material gráfico con plata

La señal intensa alrededor de los 26.5° en 2θ corresponde a la reflexión (002) del grafito, lo cual demuestra que durante el proceso de agitación mecánica no ocurrió la exfoliación. El tamaño del cristalito calculado mediante la ecuación de Sherrer del grafito y de las partículas de plata es 32 nm y 45 nm, respectivamente.

5.5.3. Calidad estructural

Entre las principales señales del espectro Raman del grafito se encuentra las bandas G (1582 cm^{-1}) y D (1351 cm^{-1}). El espectro Raman del grafito con plata (Figura 17) muestra estas bandas características G y D alrededor de los 1544 y 1362 cm^{-1} , respectivamente.

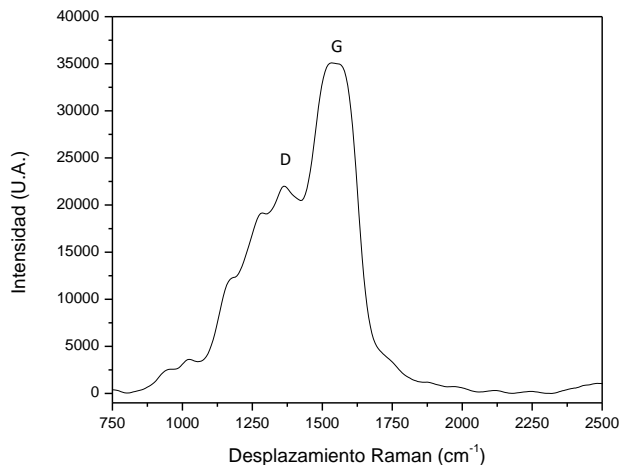


Figura 17. Espectro Raman del material gráfitico con plata

El desplazamiento de la banda G a menores longitudes de onda con respecto a la señal del grafito es un indicativo de que existen interacciones del material gráfitico con la plata [124]. En la literatura se menciona que el desplazamiento Raman entre la estructura carbonosa y la plata puede ser debido a fenómenos de transferencia de carga, es decir, a una transición electrónica hacia un estado electrónico excitado [125].

5.6. Análisis de la actividad antibacteriana de los materiales gráfiticos

Los resultados de la concentración inhibitoria mínima de los materiales gráfiticos obtenidos, inoculados con la bacteria *Escherichia coli* se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Concentración inhibitoria mínima de los materiales gráfiticos

Materiales gráfiticos		
Conc. (ppm)	Óxido de grafito	Grafito/plata
900	Positivo	Negativo
540	Positivo	Negativo
324	Positivo	Negativo
116	Positivo	Negativo
69	Positivo	Negativo
41	Positivo	Negativo
25	Positivo	Positivo

El óxido de grafito obtenido mostró crecimiento (positivo) frente a las cepas de *Escherichia coli*, bajo las condiciones evaluadas. Sin embargo, el grafito con plata mostró actividad antibacteriana con una concentración inhibitoria mínima de 41 ppm. Para analizar la contribución de cada componente de este sistema a la actividad antibacteriana, se analizó una muestra de grafito sin presencia de plata a las mismas condiciones. Los resultados demostraron ausencia de actividad antibacteriana, siendo la plata la que aportan esta propiedad al sistema. Esto puede ser debido a que las dimensiones de las hojas de los materiales gráfiticos obtenidos no fueron lo suficientemente pequeñas para interaccionar con las bacterias, siendo este un factor crítico para desencadenar los mecanismos de acción antibacteriana [78, 79]. Por lo antes expuesto, se seleccionó el grafito con plata para el recubrimiento de la placa polimérica.

5.7. Selección del método de recubrimiento de las partículas en la placa polimérica

5.7.1. Descarga corona

Las micrografías de la placa polimérica modificada superficialmente con descarga corona y recubierta con las partículas antibacterianas se muestran en la Figura 18.

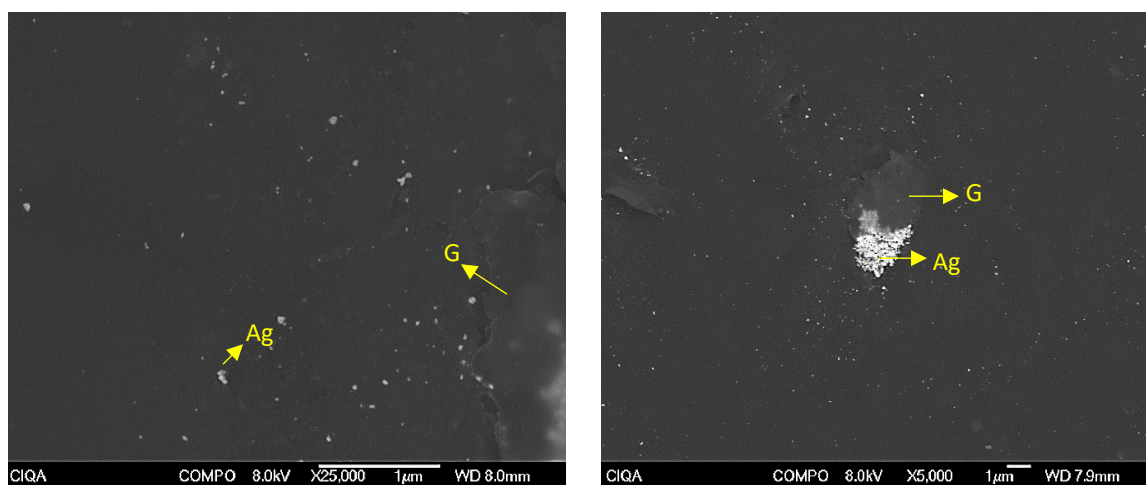


Figura 18. Micrografías SEM (JEOL JSM-7401F) de la placa recubierta con partículas mediante descarga corona

En la Figura 18 se puede observar la deposición de plata y grafito sobre la superficie polimérica modificada superficialmente. Se evidencia uno de los principales

inconvenientes en la utilización de partículas: la formación no deseada de aglomerados. En las micrografías podemos encontrar regiones donde no hubo deposición del material grafítico, dando lugar a un recubrimiento no homogéneo y limitado. Por tales razones, se descartó este método para la siguiente parte de la investigación.

5.7.2. Fases segregadas

La película obtenida por fases segregadas de grafito con plata en polipropileno a una concentración de 41 ppm, se muestra en la Figura 19 a.

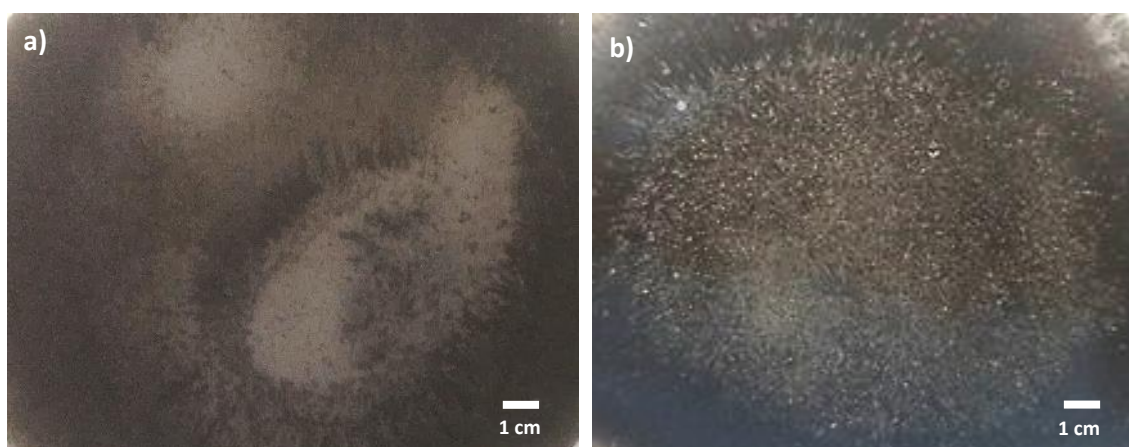


Figura 19. Fotografías de a) películas de PP/G_Ag y b) con 10% de HMIMPF₆

Cuando al sistema se añade un 10% del líquido iónico HMIMPF₆ hay una mejora significativa en la dispersión de las partículas (Figura 19 b). Sin embargo, se logró apreciar que las partículas de plata no llegan a cubrir los bordes de la película debido a que tienen una densidad mayor ($\sim 10 \text{ g/cm}^3$) que el grafito ($\sim 2 \text{ g/cm}^3$) [126, 127]. El polipropileno es un polímero de baja viscosidad y durante la fusión no es capaz de arrastrar consigo las partículas de plata.

La película obtenida por fases segregadas de grafito con plata en polipropileno mostró un excelente valor de actividad antimicrobiana de 2.78 y un 96.5% de inhibición (anexo 2). Sin embargo, la dispersión de partículas no es uniforme en toda la película, aún en presencia del líquido iónico. Por tales razones, se realizó el

mezclado en fundido en el extrusor Xplore y este material se moldeó por compresión en una prensa hidráulica.

5.7.3. Mezclado en fundido

La película de polipropileno con partículas antibacterianas obtenida mediante el mezclado en fundido mostró una buena dispersión visual, sin embargo no tuvo actividad antibacteriana al ser expuesta a cepas de *E. coli*, bajo las mismas condiciones (anexo 3). Esto demuestra que durante el mezclado las partículas quedan embebidas dentro de la matriz polimérica, impidiendo así, el contacto directo con las bacterias. Una alternativa efectiva a este inconveniente es utilizar una descarga corona o plasma sobre la superficie polimérica con el fin de exponer las partículas [7, 128, 129].

En la Figura 20 a se muestra la superficie de la película de polipropileno con partículas de plata antes del tratamiento corona. Se puede observar una morfología irregular compuesta por la fase continua del polipropileno (fase blanca) y dominios de las partículas (fase negra). Al aplicar la descarga corona (Figura 20 b) fue posible remover la delgada capa del polímero que cubría las partículas, exponiéndolas así en la superficie del compuesto (círculos amarillos). El tratamiento superficial no tuvo un impacto apreciable en la morfología de la película.

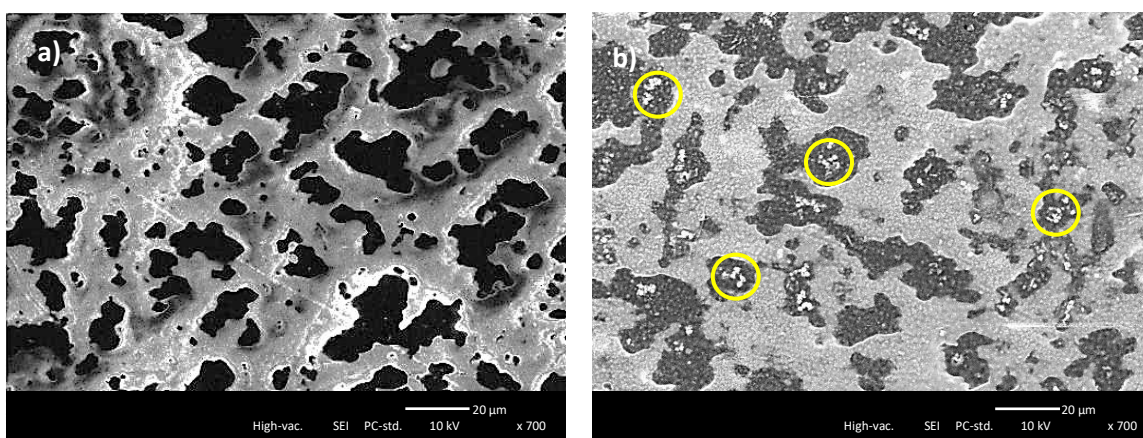


Figura 20. Micrografías SEM de la superficie de la película a) sin tratar y b) tratada con descarga corona

La película de polipropileno y grafito con plata obtenida por mezclado en fundido y tratada con descarga corona mostró un excelente valor de actividad antimicrobiana de 4.13 y un 97.5% de inhibición (anexo 4).

Una vez obtenida la película con características antibacterianas requeridas, con ésta se recubrió la placa de PP/EPDM mediante termo compresión, tal como se muestra en la Figura 21.

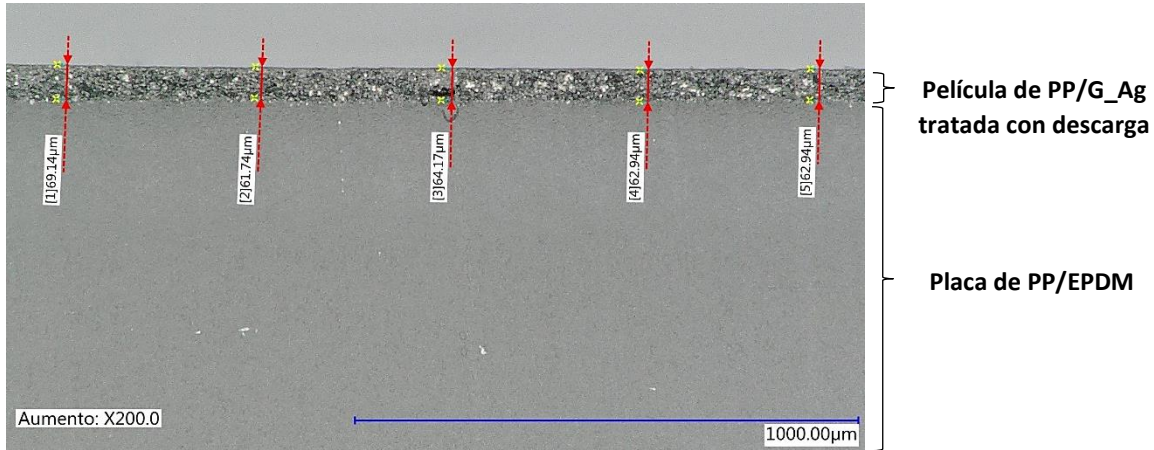


Figura 21. Microscopía óptica del sistema compuesto antibacteriano

La película de polipropileno con partículas de plata y grafito que protege a la placa de PP/EPDM presentó un espesor de 64 μm . Para analizar las variaciones en las propiedades mecánicas del compuesto se realizaron pruebas de tensión. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Propiedades mecánicas de la placa de PP/EPDM recubierta con una película de PP/partículas

	Resistencia a la tensión (kgf/mm²)	Elongación a la ruptura (%)	Módulo de elasticidad (kgf/mm²)
Placa PP/EPDM	3.80 \pm 0.17	689.68 \pm 27.17	33.43 \pm 3.69
Placa PP/EPDM recubierta	2.38 \pm 0.43	543.89 \pm 38.65	31.52 \pm 5.57

La resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura de la placa recubierta se redujeron en un 37% y 27%, respectivamente, en relación a la placa sin recubrir. La

rigidez del compuesto apenas se afectó. Este comportamiento es de esperar ya que el recubrimiento está formado por una película de composición diferente a la placa. En el anexo 5 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de tensión.

5.8. Análisis del efecto de los líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de las partículas

Una vez obtenidas las partículas antibacterianas y establecido el método de deposición en la placa polimérica se analizó el efecto de los líquidos iónicos en la dispersión y propiedades antibacterianas de las partículas. Con este fin, se prepararon diferentes formulaciones variando el tipo y el contenido de líquido iónico, así como la concentración de partículas (Tabla 11).

Tabla 11. Formulaciones evaluadas

Formulación	Relación G_Ag	Líquido iónico	Contenido de LI (% en peso)
1	1:2	---	---
2	1:0.5	---	---
3	1:2	HMIMPF ₆	10
4	1:2	HMIMPF ₆	20
5	1:0.5	HMIMPF ₆	10
6	1:0.5	HMIMPF ₆	20
7	1:2	BMIMBF ₄	10
8	1:2	BMIMBF ₄	20
9	1:0.5	BMIMBF ₄	10
10	1:0.5	BMIMBF ₄	20

El grafito con plata a una relación en peso 1:0.5, respectivamente, se obtuvo mediante el procedimiento descrito en el apartado 4.2.2. En el anexo 6 se muestran las proporciones utilizadas y las caracterizaciones realizadas al grafito con plata.

Para la preparación de las diferentes películas se realizó primeramente un mezclado manual de las partículas con el líquido iónico hasta obtener una mezcla consistente. Se realizó el mezclado en fundido en el extrusor Xplore y este material se comprimió en una prensa hidráulica.

5.8.1. Efecto del líquido iónico en la dispersión de las partículas

En un primer bloque experimental se analizó el efecto de los líquidos iónicos HMIMPF₆ (LI 1) y el BMIMBF₄ (LI 2) a concentraciones de 10% y 20% en peso en películas de polipropileno con grafito con plata (1:2). En la Figura 22 a se muestra la morfología superficial de la película de polipropileno y partículas sin líquidos iónicos tratadas con descarga corona.

PP/G Ag (1:2) sin LI

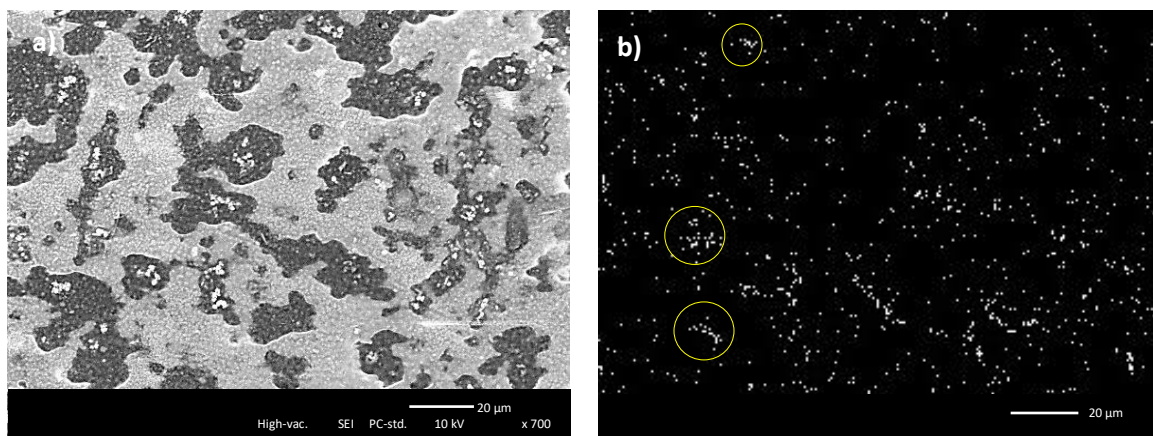


Figura 22. Micrografía SEM de la película de PP/G_Ag (1:2) a) sin LI y b) mapeo de Ag

En la Figura 22 b se muestra una imagen del mapeo del elemento plata en la superficie de la película. Se puede observar, además de los aglomerados de partículas de plata (círculos amarillos), una distribución no uniforme de las mismas, a pesar del mezclado intensivo al que fue sometida la mezcla.

En la Figura 23 se muestran las micrografías de la morfología superficial y el mapeo de la plata en las películas con líquidos iónicos, de acuerdo a las formulaciones estudiadas.

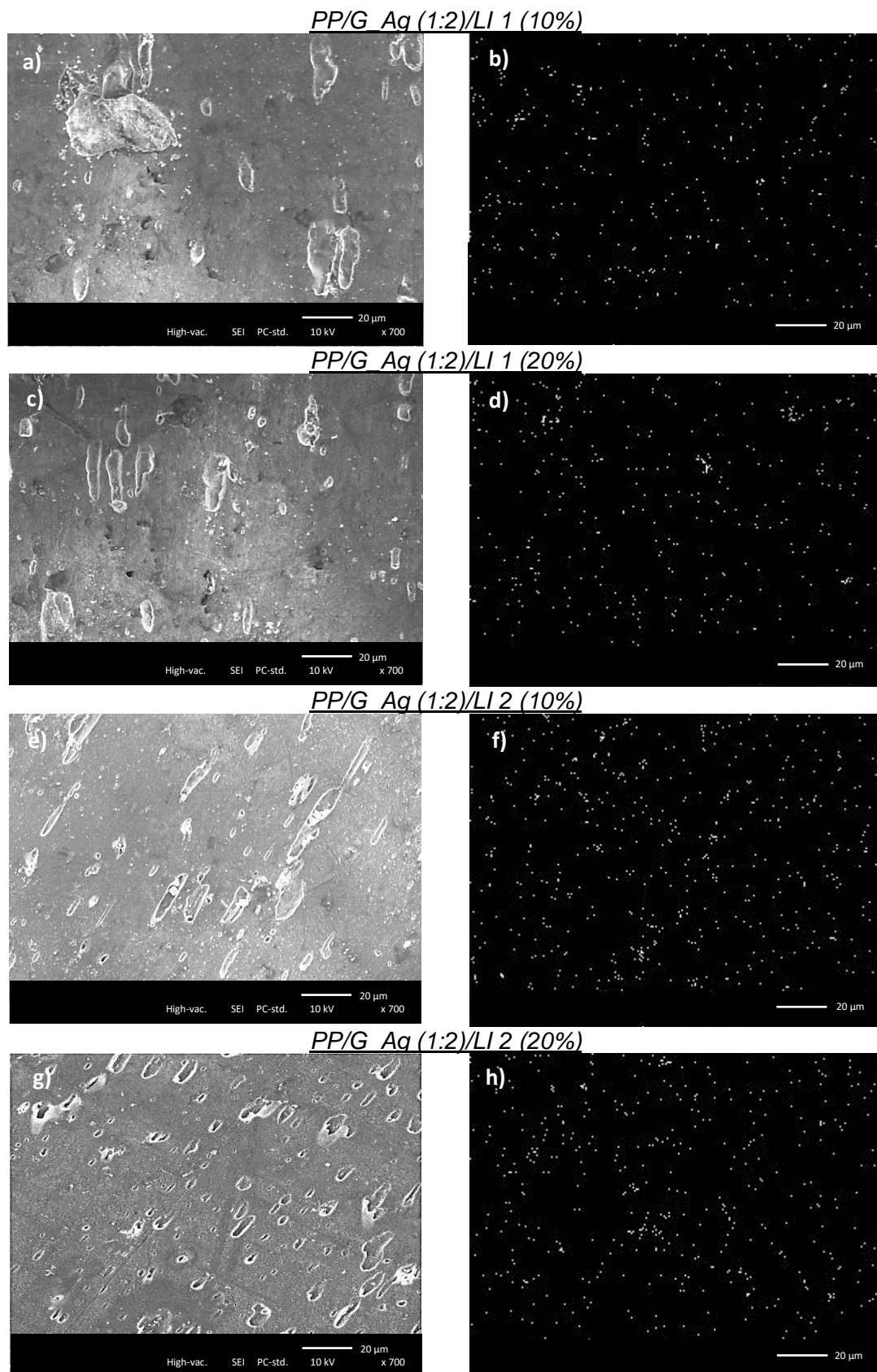


Figura 23. Micrografías SEM de las películas de PP/G_{Ag} (1:2) con LI y mapeo de plata

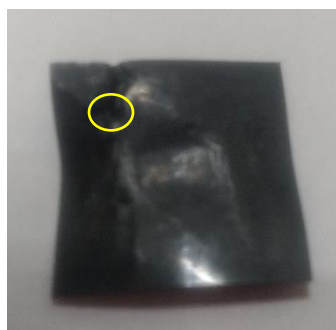
En las micrografías anteriores podemos observar un cambio drástico en la morfología superficial de las películas al adicionar el líquidos iónico, independientemente del tipo y la cantidad utilizada. En todas las formulaciones se mostró una mejor dispersión de la fase polimérica con las partículas. El mapeo de la plata reveló una mejora en la distribución de las partículas de plata. Le y col., 2016 también obtuvieron cambios morfológicos similares en mezclas de hule y nanotubos de carbono en presencia de varios líquidos iónicos. La presencia de líquidos iónicos mejoró la interacción entre ambas fases [130].

En un segundo bloque experimental se analizó el efecto de los líquidos iónicos en películas de polipropileno con grafito/plata (1:0.5). Ninguna de las películas soportó el tratamiento corona durante 5 min (Figura 24), se produjeron agujeros (círculos amarillos) y pérdida de dimensionalidad.

PP/G Ag (1:0.5)/LI 1 (10%)



PP/G Ag (1:0.5)/LI 1 (20%)



PP/G Ag (1:0.5)/LI 2 (10%)



PP/G Ag (1:0.5)/LI 2 (20%)



Figura 24. Fotografía de las películas G_Ag (1:0.5) con LIs después de la descarga corona

La adición del líquido iónico y la generación de calor durante la descarga corona afectaron las propiedades térmicas de las películas de polipropileno con grafito/plata (1:0.5). Teniendo en cuenta que estas películas tienen mayor contenido de grafito a diferencia de las películas de G_Ag (1:2) y que el grafito es un excelente conductor térmico es posible que aumentara la transferencia de calor del sistema durante la descarga corona. Por tales razones, se redujo el tiempo de tratamiento superficial a 1 min.

En la Figura 25 a y b se muestra la morfología superficial y el mapeo del elemento plata, respectivamente.

PP/G_Ag (1:0.5) sin LI

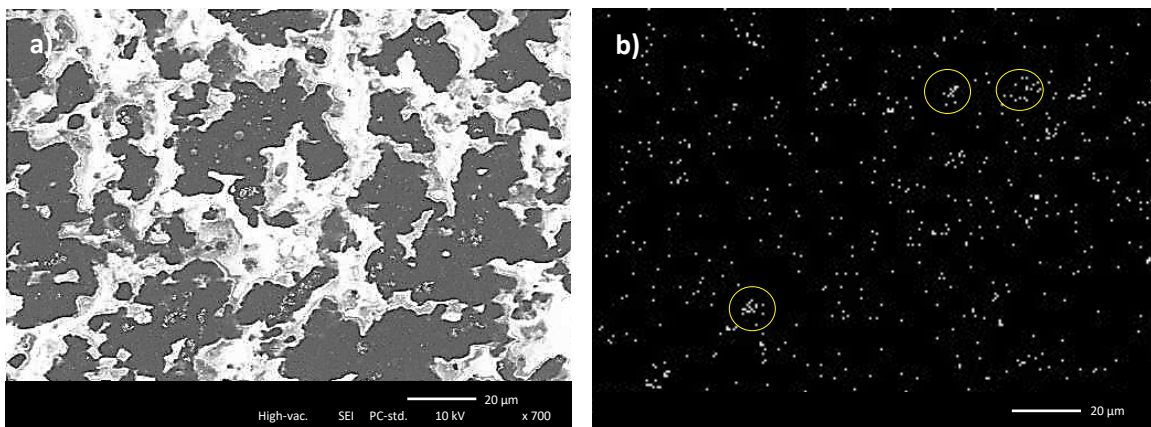


Figura 25. Micrografía SEM de la película PP/G_Ag (1:0.5) a) sin LI y b) mapeo de plata

En la Figura 25 a se puede observar una morfología similar a la de las películas que contenían G_Ag a una relación 1:2, con la diferencia de zonas oscuras de mayor tamaño debido a que las partículas G_Ag con relación 1:0.5 presentan una mayor cantidad del material carbonoso. El mapeo del elemento plata (Figura 25 b) muestra aglomerados de partículas (círculos amarillos) y una distribución no uniforme de las mismas.

A continuación se muestran las micrografías de la morfología superficial y el mapeo de la plata en las películas con líquidos iónicos y partículas de G_Ag (1:0.5) (Figura 26).

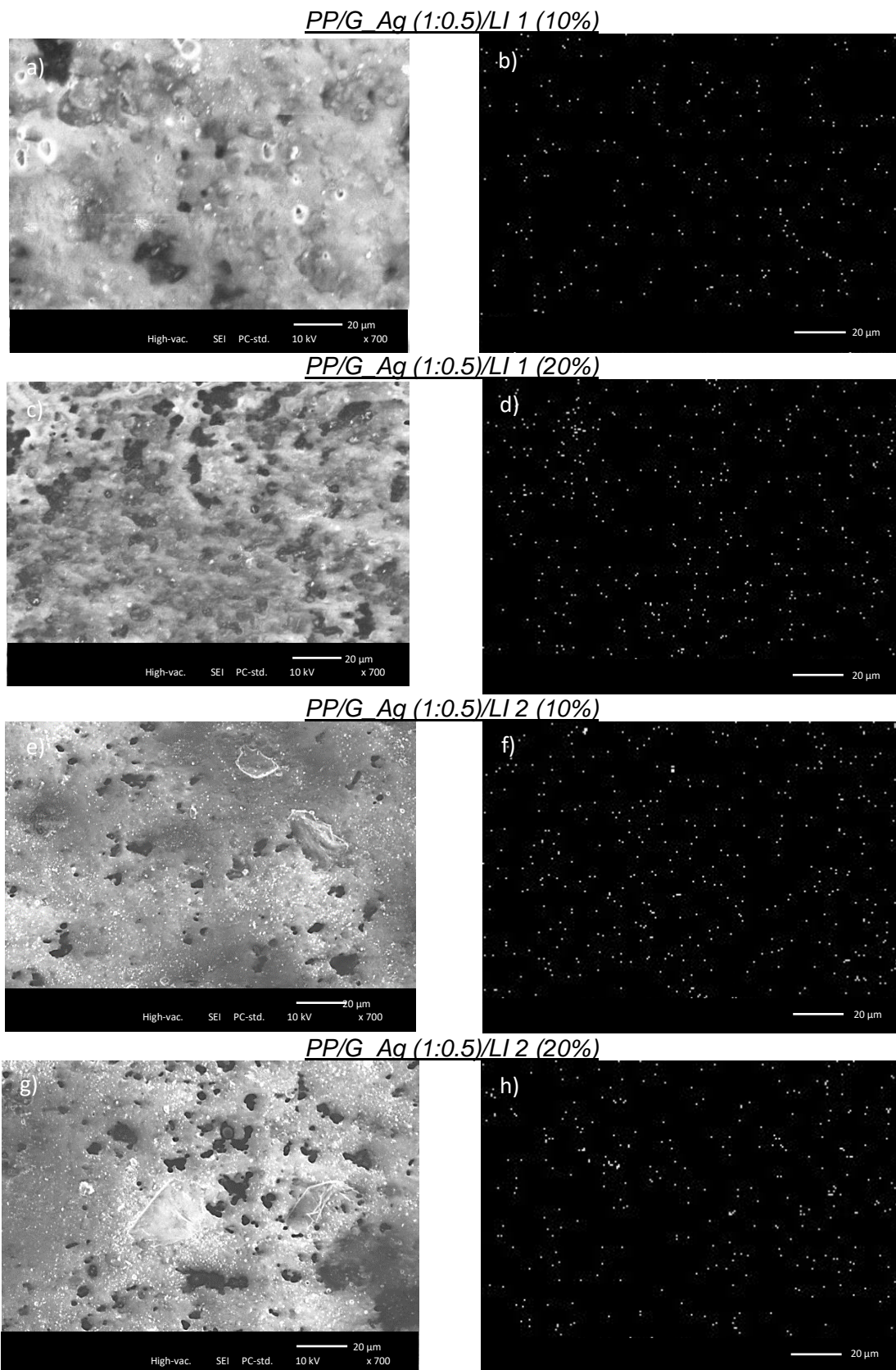


Figura 26. Micrografías SEM de las películas de PP/G_{Ag} (1:0.5) con LI y mapeo de plata

En las micrografías anteriores podemos observar un cambio significativo en la morfología superficial de las películas al adicionar el líquido iónico, independientemente del tipo y la cantidad utilizada. El mapeo de la plata reveló una mejora en la distribución de la plata con la presencia de algunos aglomerados. A diferencia de la morfología de las películas que contenían G_Ag a una relación 1:2 (menor contenido de material carbonoso) se observan heterogeneidades debido a la presencia de las dos fases del compuesto. No obstante, las zonas negras se redujeron apreciablemente en comparación con la película preparada sin líquido iónico (Figura 25 a). Una posible consecuencia es que no fue suficiente la cantidad de líquido iónico utilizada en la película con una mayor cantidad de material gráfitico, por lo que el efecto plastificante fue parcial. Resultados similares obtuvieron Leroy y col., 2012 al utilizar un líquido iónico derivado del imidazol como plastificante en la preparación de mezclas en fundido de almidón con zeína. En este estudio encontraron que a mayor contenido de carga en la mezcla disminuía el efecto plastificante del líquido iónico [131].

5.8.2. Efecto en la actividad antibacteriana

Los valores de actividad antibacteriana e inhibición en cepas de *E. coli* de las películas preparadas, variando el tipo y el contenido de líquido iónico, así como la concentración de partículas, se muestran en la Tabla 12. En el anexo 7 se muestran los valores obtenidos por el método de contacto en cada caso.

Tabla 12. Valor de actividad antibacteriana e inhibición de las películas estudiadas

Formulación	Actividad antibacteriana	Inhibición (%)
PP/G_Ag (1:2)/sin LI	4.11	97.40
PP/G_Ag (1:0.5)/sin LI	3.08	70.00
PP/G_Ag (1:0.5)/LI 1 (10%)	5.43	99.86
PP/G_Ag (1:0.5)/LI 1 (20%)	5.38	99.85
PP/G_Ag (1:0.5)/LI 2 (10%)	5.19	99.76
PP/G_Ag (1:0.5)/LI 2 (20%)	4.74	99.34
PP/G_Ag (1:2)/LI 1 (10%)	4.66	99.20
PP/G_Ag (1:2)/LI 1 (20%)	5.04	99.67
PP/G_Ag (1:2)/LI 2 (10%)	4.89	99.53
PP/G_Ag (1:2)/LI 1 (20%)	5.06	99.68

Todas las formulaciones muestran valores de actividad antimicrobiana por encima de lo establecido en la norma japonesa estándar Z 2801-2000 ($R > 2$), pero solo mostraron porcentos de inhibición superiores al 99.00% las que contenían el líquido iónico. Cabe destacar como la presencia de líquido iónico potenció las propiedades antibacterianas de la película con menor contenido de plata (PP/G_Ag (1:0.5)/sin LI), alcanzando un valor de actividad antibacteriana de 5.43 y un 99.86% de inhibición, resultando el mejor sistema. La dispersión y distribución de las partículas se ve favorecida a medida que disminuye la concentración de estas en el medio. No se mostraron diferencias significativas en los valores de actividad antibacteriana de las diferentes formulaciones, exceptuando la película de polipropileno con menor contenido de plata y sin líquido iónico. No obstante, el aumento en el porcentaje de inhibición luego de la incorporación de los líquidos iónicos es significativo si tenemos en cuenta que el tiempo de duplicación de la *E coli* es de aproximadamente 20 min. Esta bacteria tiene un crecimiento muy rápido de tal manera que a partir de una sola célula se obtienen al cabo de 8 horas alrededor de 2 millones de células bacterianas. De manera general, podemos afirmar que la adición de líquidos iónicos potencia las propiedades antibacterianas de las películas estudiadas.

5.8.3. Posibles interacciones entre los componentes del sistema

Las posibles interacciones que pudieran existir en la película de polipropileno con partículas y el líquido iónico se muestran en la Figura 27. En este caso se representa un ejemplo de un líquido iónico derivado del imidazol.

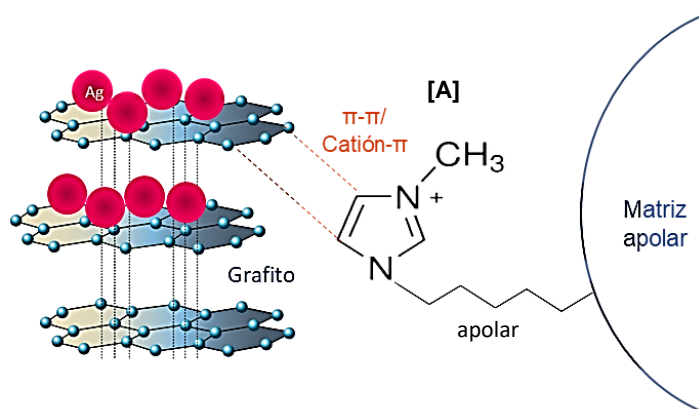


Figura 27. Representación generalizada de las posibles interacciones entre los componentes del sistema

El líquido iónico puede comportarse como un agente de acoplamiento entre la matriz de polipropileno y las partículas mediante interacciones no covalentes. El anillo del líquido iónico interactúa con la estructura del grafito mediante interacciones π - π y catión- π , y a su vez su parte apolar tiene afinidad con la matriz apolar. Estas posibles interacciones entre las partículas carbonosas y los líquidos iónicos ya han sido reportadas por varios autores [108, 132, 133], quienes han demostrado que la presencia de un líquido iónico promueve una dispersión adecuada de nanotubos de carbono en diferentes medios. Los resultados obtenidos en este estudio corroboran el efecto del líquido iónico sobre la mejor dispersión de las estructuras de carbono (grafito con plata) y la matriz polimérica. Esto se puede atribuir a que existe algún tipo de interacción entre la estructura carbonosa del grafito y la del líquido iónico. Se ha reportado que cuando se realiza la mezcla manual de la estructura carbonosa de nanotubos de carbono con líquido iónico del tipo imidazol, el esfuerzo de corte aplicado promueve la separación de los nanotubos en partículas más pequeñas [134, 135]. Una vez separados, el líquido iónico rodea los bordes de la estructura carbonosa, evitando que se vuelvan a aglomerar [135]. En cuanto a las partículas

de plata con carga neutra se espera que sean estabilizadas por el líquido iónico de manera estérica.

En general, se puede decir que el líquido iónico puede comportarse como un agente de acoplamiento entre la matriz de polipropileno y el grafito mediante interacciones no covalentes. De esta manera, se logra una mejora en la dispersión de las partículas y por consiguiente un mejor efecto antimicrobiano.

6. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden emitir las siguientes conclusiones:

- ✓ Los materiales grafiticos sintetizados (óxido de grafito y grafito) no mostraron actividad antibacteriana bajo las condiciones evaluadas, debido a que el proceso de exfoliación mecánica no redujo el tamaño lo suficiente para que pudieran interaccionar con la bacteria.
- ✓ La deposición in situ de partículas de plata en grafito a una relación en peso 1:2 mostró una concentración inhibitoria mínima de 41 ppm.
- ✓ El compuesto polimérico antibacteriano con $R = 4.13$ y un 97.5% de inhibición se obtuvo a partir del recubrimiento por termo compresión de la placa de PP/EPDM con una película de PP/G_Ag obtenida mediante mezclado en fundido y erosionada con descarga corona.
- ✓ Los líquidos iónicos HMIMPF₆ y BMIMBF₄ pueden actuar como un agente de acoplamiento en las películas estudiadas, mejorando la dispersión de las partículas y potenciando la actividad antibacteriana. El mejor sistema resultó la película de polipropileno con partículas (1:0.5) con 10% de LI HMIMPF₆ con un valor de actividad antimicrobiana de 5.43 y un 99.86% de inhibición.
- ✓ En general se pudo concluir que el uso de un líquido iónico puede interaccionar con el grafito con plata mediante interacciones π - π y catión- π , y a su vez su parte apolar puede presentar afinidad con la matriz polimérica apolar permitiendo una mejora en la dispersión de las partículas y un mejor efecto antimicrobiano del recubrimiento.
- ✓ Se desarrolló un recubrimiento para substratos de elastómeros termoplásticos con características antimicrobianas con buen desempeño mecánico y notable actividad antimicrobiana contra el crecimiento de bacterias Gram negativas como la *E. coli*.

7. TRABAJO FUTURO

- Obtener materiales graffíticos de mayor calidad con actividad antibacteriana.
- Obtener películas antibacterianas con menor espesor con el objetivo de aprovechar el contenido total de partículas.
- Estudiar el efecto del uso de líquidos iónicos en las propiedades térmicas y mecánicas del polímero.
- Estudiar el fenómeno de recubrimiento antibacteriano en otro tipo de sustrato polimérico de uso médico como polietileno, silicón, etc.
- Estudiar el efecto antimicrobiano contra otros tipos de microorganismos (bacterias, hongos y virus)
- Comprobar los mecanismos de interacción propuestos entre los líquidos iónicos y las estructuras carbonosas.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Conde, M. Elastómeros termoplásticos (TPE) (2015). *Ambiente Plástico*, 69, 42 - 64. Disponible en: <http://www.ambienteplastico.com/articulo-de-portada-elastomeros-termoplasticos-tpe/7/>
- [2] Da Silva, A. L. N., Tavares, M. I. B., Politano, D. P., Coutinho, F. M., & Rocha, M. C. (1997). Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(10), 2005-2014.
- [3] Brydson, J. A., Whelan, A., & Lee, K. S. (1982). *Development In Rubber Technology—3 Thermoplastic Rubbers*. Applied Science Publishers, London and New York, 1982) pp, 1-20.
- [4] Thomas, S., & George, A. (1992). Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from blends of polypropylene with copolymers of ethylene with vinyl acetate. *European polymer journal*, 28(11), 1451-1458.
- [5] Bustamante, B. P. (2012). La degradación de los plásticos. *Rev. Univ. EAFIT*, 30(94), 67-86.
- [6] Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T. & Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.
- [7] Delgado, K., Quijada, R., Palma, R., & Palza, H. (2011). Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Letters in applied microbiology*, 53(1), 50-54.
- [8] Singh, M., Singh, S., Prasad, S., & Gambhir, I. S. (2008). Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 3(3), 115-122.
- [9] Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of colloid and interface science*, 275(1), 177-182.
- [10] Joyce-Wöhrmann, R. M., Hentschel, T., & Münstedt, H. (2000). Thermoplastic Silver-Filled Polyurethanes for Antimicrobial Catheters. *Advanced Engineering Materials*, 2(6), 380-386.

- [11] Ren, G., Hu, D., Cheng, E. W., Vargas-Reus, M. A., Reip, P., & Allaker, R. P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International journal of antimicrobial agents*, 33(6), 587-590.
- [12] Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z. Q., & Lin, M. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157: H7. *Journal of applied microbiology*, 107(4), 1193-1201.
- [13] Yousefi, M., Dadashpour, M., Hejazi, M., Hasanzadeh, M., Behnam, B., de la Guardia, M.,... & Mokhtarzadeh, A. (2017). Anti-bacterial activity of graphene oxide as a new weapon nanomaterial to combat multidrug-resistance bacteria. *Materials Science and Engineering: C*, 74, 568-581.
- [14] Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2016). Antibacterial activity of graphene-based materials. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(43), 6892-6912.
- [15] Zhang, B., Ning, W., Zhang, J., Qiao, X., Zhang, J., He, J., & Liu, C. Y. (2010). Stable dispersions of reduced graphene oxide in ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry*, 20(26), 5401-5403.
- [16] An, J., Wang, D., Luo, Q., & Yuan, X. (2009). Antimicrobial active silver nanoparticles and silver/polystyrene core-shell nanoparticles prepared in room-temperature ionic liquid. *Materials Science and Engineering: C*, 29(6), 1984-1989.
- [17] Abbaszadegan, A., Gholami, A., Abbaszadegan, S., Aleyasin, Z. S., Ghahramani, Y., Dorostkar, S., & Sharghi, H. (2017). The Effects of Different Ionic Liquid Coatings and the Length of Alkyl Chain on Antimicrobial and Cytotoxic Properties of Silver Nanoparticles. *Iranian endodontic journal*, 12(4), 481.
- [18] Schneid, A. C., Pereira, M. B., Horowitz, F., Mauler, R. S., Matte, C. R., Klein, M. P., & Benvenuto, E. V. (2015). Silver nanoparticle thin films deposited on glass surface using an ionic silsesquioxane as stabilizer and as crosslinking agent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(5), 1004-1012.
- [19] Rahman, M., & Brazel, C. S. (2006). Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3371-3382.

- [20] Schmidt, F. G., Petrat, F. M., Pawlik, A., Häger, H., & Weyershausen, B. (2009). U.S. Patent No. 7,601,771. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [21] Rahman, M., Benton, M. G., Scott, M. P., & Brazel, C. S. (2003). Room temperature ionic liquids as environmentally benign plasticizers and reaction media for polymerization reactions. *Green Chemistry and Engineering Conference*, 7, 180-183.
- [22] Das, A., Stöckelhuber, K. W., Jurk, R., Saphiannikova, M., Fritzsche, J., Lorenz, H., & Heinrich, G. (2008). Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends. *Polymer*, 49(24), 5276-5283.
- [23] Subramaniam, K., Das, A., Steinhauser, D., Klüppel, M., & Heinrich, G. (2011). Effect of ionic liquid on dielectric, mechanical and dynamic mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/polychloroprene rubber composites. *European Polymer Journal*, 47(12), 2234-2243.
- [24] Drobny, J. G. (2014). *Handbook of thermoplastic elastomers*. Elsevier.
- [25] Kraiburg. (2018). *Elastómeros Termoplásticos*. Disponible en: <http://www.kraiburg-tpe.com/es/products/thermoplastic-elastomers>
- [26] Nicaud, J. (2006). *Les élastomères thermoplastiques (TPE) Structure, propriétés, mise en oeuvre, applications. Synthèse bibliographique. Deuxième partie Thermoplastic Elastomers (Tpe) Structure, Properties, Processing, Applications. Bibliographic Synthesis. Part Two. Oil & Gas Science and Technology*, 44(3), 355-370.
- [27] Kear, K. E. (2003). *Developments in thermoplastic elastomers(Vol. 14)*. iSmithers Rapra Publishing.
- [28] Juárez Varón, D., Balart Gimeno, R. A., Ferrándiz Bou, S., & García Sanoguera, D. (2012). Estudio, análisis y clasificación de elastómeros termoplásticos. In *3c Tecnología* (No. 2, pp. 22-41). Area de Innovación y Desarrollo SL.
- [29] Cheremisinoff, N. P., & Cheremisinoff, P. N. (1993). *Elastomer technology handbook*. CRC press.

- [30] Dufton, P. W. (2001). Thermoplastic elastomers. iSmithers Rapra Publishing.
- [31] Jiang, H., Manolache, S., Wong, A. C. L., & Denes, F. S. (2004). Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(3), 1411-1422.
- [32] Nobile, M. D., Cannarsi, M., Altieri, C., Sinigaglia, M., Favia, P., Iacoviello, G., & D'agostino, R. (2004). Effect of Ag-containing nano-composite active packaging system on survival of *Alicyclobacillus acidoterrestris*. *Journal of Food Science*, 69(8), E379-E383.
- [33] Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (1997). Immobilization of lysozyme on food contact polymers as potential antimicrobial films. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 10(5), 271-279.
- [34] Tankhiwale, R., & Bajpai, S. K. (2010). Silver-nanoparticle-loaded chitosan lactate films with fair antibacterial properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(3), 1894-1900.
- [35] Jokar, M., Rahman, R. A., Ibrahim, N. A., Abdullah, L. C., & Tan, C. P. (2012). Melt production and antimicrobial efficiency of low-density polyethylene (LDPE)-silver nanocomposite film. *Food and bioprocess technology*, 5(2), 719-728.
- [36] Palza, H., Gutiérrez, S., Delgado, K., Salazar, O., Fuenzalida, V., Avila, J. I.,... & Quijada, R. (2010). Toward tailor-made biocide materials based on poly(propylene)/copper nanoparticles. *Macromolecular rapid communications*, 31(6), 563-567.
- [37] Spell, H. L., & Christenson, C. P. (1979). Surface-analysis of corona-treated polyethylene-bonding and printability problems. *Tappi*, 62(6), 77-81.
- [38] Markgraf, M. P. (1993). Corona Treatment: An Adhesion Promoter for UV/EB Converting (Vol. 7, No. 5, p. 19). Rad Tech Report.
- [39] Desai, S. M., & Singh, R. P. (2004). Surface modification of polyethylene. In *Long Term Properties of Polyolefins* (pp. 231-294). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [40] Novák, I., Pollak, V., & Chodak, I. (2006). Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma. *Plasma Processes and Polymers*, 3(4-5), 355-364.

- [41] Dhayal, M., Alexander, M. R., & Bradley, J. W. (2006). The surface chemistry resulting from low-pressure plasma treatment of polystyrene: The effect of residual vessel bound oxygen. *Applied surface science*, 252(22), 7957-7963.
- [42] FC SERVICE INC. Tratamiento corona. (2018). Disponible en: http://fcservice.us/new/?page_id=515.
- [43] García, A. M. (1999). Tratamiento de copolímeros EVA mediante descarga corona: influencia de la naturaleza y contenido de diferentes cargas (Doctoral dissertation, Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante).
- [44] Ren, P. G., Di, Y. Y., Zhang, Q., Li, L., Pang, H., & Li, Z. M. (2012). Composites of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene with Graphene Sheets and/or MWCNTs with Segregated Network Structure: Preparation and Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297(5), 437-443.
- [45] Li, M., Gao, C., Hu, H., & Zhao, Z. (2013). Electrical conductivity of thermally reduced graphene oxide/polymer composites with a segregated structure. *Carbon*, 65, 371-373.
- [46] Du, J., Zhao, L., Zeng, Y., Zhang, L., Li, F., Liu, P., & Liu, C. (2011). Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon*, 49(4), 1094-1100.
- [47] Pang, H., Chen, T., Zhang, G., Zeng, B., & Li, Z. M. (2010). An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold. *Materials Letters*, 64(20), 2226-2229.
- [48] Bae, Y. H., Yu, M. J., Vu, M. C., Choi, W. K., & Kim, S. R. (2018). Synergistic effects of segregated network by polymethylmethacrylate beads and sintering of copper nanoparticles on thermal and electrical properties of epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 155, 144-150.
- [49] Zhang, K., Yu, H. O., Yu, K. X., Gao, Y., Wang, M., Li, J., & Guo, S. (2018). A facile approach to constructing efficiently segregated conductive networks in poly (lactic acid)/silver nanocomposites via silver plating on microfibers for electromagnetic interference shielding. *Composites Science and Technology*, 156, 136-143.

- [50] Betancur Henao, C. P., Hernández Montes, V., & Buitrago Sierra, R. (2017). Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 35(4), 366-381.
- [51] Lara, H. H., Garza-Treviño, E. N., Ixtepan-Turrent, L., & Singh, D. K. (2011). Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds. *Journal of nanobiotechnology*, 9(1), 30.
- [52] Namasivayam, S. K. R., Ganesh, S., & Avimanyu, B. (2011). Evaluation of anti-bacterial activity of silver nanoparticles synthesized from *Candida glabrata* and *Fusarium oxysporum*. *Int J Med Res*, 1(3), 131-36.
- [53] Dakal, T. C., Kumar, A., Majumdar, R. S., & Yadav, V. (2016). Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Frontiers in microbiology*, 7, 1831.
- [54] Zeng, X., Wang, G., Liu, Y., & Zhang, X. (2017). Graphene-based antimicrobial nanomaterials: rational design and applications for water disinfection and microbial control. *Environmental Science: Nano*, 4(12), 2248-2266.
- [55] Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., ... & Chen, Y. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 5(9), 6971-6980.
- [56] Gurunathan, S., Han, J. W., Dayem, A. A., Eppakayala, V., & Kim, J. H. (2012). Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in *Pseudomonas aeruginosa*. *International journal of nanomedicine*, 7, 5901.
- [57] Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., ... & Mahmoudi, M. (2012). Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.
- [58] Allaker, R. P., & Ren, G. (2008). Potential impact of nanotechnology on the control of infectious diseases. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 102(1), 1-2.

- [59] Baker, C., Pradhan, A., Pakstis, L., Pochan, D. J., & Shah, S. I. (2005). Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(2), 244-249.
- [60] Vazquez-Muñoz, R., & Huerta-Saquero, A. Nanomateriales con actividad microbicida: una alternativa al uso de antibióticos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 7(13).
- [61] Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology advances*, 27(1), 76-83.
- [62] Liao, S. Y., Read, D. C., Pugh, W. J., Furr, J. R., & Russell, A. D. (1997). Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions. *Letters in applied microbiology*, 25(4), 279-283.
- [63] Domenech, B., Muñoz, M., Muraviev, D. N., & Macanas, J. (2013). Polymer-Silver Nanocomposites as Antibacterial materials. *Microbial Pathogens and Strategies for combating them: Science, Technology and Education*.
- [64] Sadeghnejad, A., Aroujalian, A., Raisi, A., & Fazel, S. (2014). Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. *Surface and Coatings Technology*, 245, 1-8.
- [65] Ghorbani, H. R., & Molaei, M. (2017). Antibacterial nanocomposite preparation of polypropylene-Silver using Corona discharge. *Progress in Organic Coatings*, 112, 187-190.
- [66] Dakal, T. C., Kumar, A., Majumdar, R. S., & Yadav, V. (2016). Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Frontiers in microbiology*, 7, 1831.
- [67] Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., & Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), 2346.
- [68] Paul, A., Ju, H., Rangasamy, S., Shim, Y., & Song, J. M. (2015). Nanosized silver (II) pyridoxine complex to cause greater inflammatory response and less cytotoxicity to RAW264. 7 macrophage cells. *Nanoscale research letters*, 10(1), 140.

- [69] Bhattacharya, R., & Mukherjee, P. (2008). Biological properties of “naked” metal nanoparticles. *Advanced drug delivery reviews*, 60(11), 1289-1306.
- [70] Nateghi, M. R., & Hajimirzababa, H. (2014). Effect of silver nanoparticles morphologies on antimicrobial properties of cotton fabrics. *The Journal of The Textile Institute*, 105(8), 806-813.
- [71] Raza, M. A., Kanwal, Z., Rauf, A., Sabri, A. N., Riaz, S., & Naseem, S. (2016). Size-and shape-dependent antibacterial studies of silver nanoparticles synthesized by wet chemical routes. *Nanomaterials*, 6(4), 74.
- [72] Zou, X., Zhang, L., Wang, Z., & Luo, Y. (2016). Mechanisms of the antimicrobial activities of graphene materials. *Journal of the american chemical society*, 138(7), 2064-2077.
- [73] Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., De la Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, 14(52), 34-42.
- [74] Warner, J. H., Schaffel, F., Rummeli, M., & Bachmatiuk, A. (2012). Graphene: fundamentals and emergent applications. Newnes.
- [75] Liu, S., Hu, M., Zeng, T. H., Wu, R., Jiang, R., Wei, J., & Chen, Y. (2012). Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets. *Langmuir*, 28(33), 12364-12372.
- [76] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Zhang, L. H., Yun, K., & Kim, S. J. (2012). Antibacterial efficiency of graphene nanosheets against pathogenic bacteria via lipid peroxidation. *The journal of physical chemistry C*, 116(32), 17280-17287.
- [77] Akhavan, O., & Ghaderi, E. (2010). Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS nano*, 4(10), 5731-5736.
- [78] Perreault, F., De Faria, A. F., & Elimelech, M. (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5861-5896.
- [79] Sanchez, V. C., Jachak, A., Hurt, R. H., & Kane, A. B. (2011). Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review. *Chemical research in toxicology*, 25(1), 15-34.

- [80] Liu, T., Tang, H. Q., Cai, X. M., Zhao, J., Li, D. J., Li, R., & Sun, X. L. (2007). A study on bactericidal properties of Ag coated carbon nanotubes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 264(2), 282-286.
- [81] Niu, A., Han, Y., Wu, J., Yu, N., & Xu, Q. (2010). Synthesis of one-dimensional carbon nanomaterials wrapped by silver nanoparticles and their antibacterial behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29), 12728-12735.
- [82] Tien, H. W., Huang, Y. L., Yang, S. Y., Wang, J. Y., & Ma, C. C. M. (2011). The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films. *Carbon*, 49(5), 1550-1560.
- [83] Attia, N. F., Eid, A. M., Soliman, M. A., & Nagy, M. (2018). Exfoliation and Decoration of Graphene Sheets with Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 1072-1077.
- [84] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.
- [85] Manojkumar, K., Sivaramakrishna, A., & Vijayakrishna, K. (2016). A short review on stable metal nanoparticles using ionic liquids, supported ionic liquids, and poly (ionic liquids). *Journal of Nanoparticle Research*, 18(4), 103.
- [86] Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 123-150.93. 2015, Hajipour y Rafiee.
- [87] Wei, D., & Ivaska, A. (2008). Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica Chimica Acta*, 607(2), 126-135.
- [88] Khupse, N. D., & Kumar, A. (2010). Ionic liquids: New materials with wide applications. *Indian Journal of Chemistry*, 49A, 2010, 635-648.
- [89] Borja, F. C. (2015). Líquidos iónicos: métodos de síntesis y aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*, (49), 52-56.
- [90] Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405-2426.

- [91] Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 68(4), 351-356.
- [92] Seddon, K. R. (1997). Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis. *ChemInform*, 28(9).
- [93] García Bernal, E., Pérez de los Ríos, A., Hernández Fernández, F. J., Larrosa Guerrero, A., Ginestá Anzola, A., Sánchez Segado, S., ... & Godínez Seoane, C. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química.
- [94] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- [95] Molina, R. M. (2011). Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos Iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces CC (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [96] Ghatee, M. H., & Moosavi, F. (2011). Physisorption of hydrophobic and hydrophilic 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on the graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5626-5636.
- [97] Docherty, K. M., & Kulpa Jr, C. F. (2005). Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 7(4), 185-189.
- [98] Timofeeva, L., & Kleshcheva, N. (2011). Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Applied microbiology and biotechnology*, 89(3), 475-492.
- [99] Łuczak, J., Jungnickel, C., Łacka, I., Stolte, S., & Hupka, J. (2010). Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives. *Green Chemistry*, 12(4), 593-601.
- [100] Janani, S., Stevenson, P., & Veerappan, A. (2014). Activity of catalytic silver nanoparticles modulated by capping agent hydrophobicity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 528-533.
- [101] Israelachvili, J. N. (2011). Intermolecular and surface forces. Academic press.

- [102] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.
- [103] Antonietti, M., Kuang, D., Smarsly, B., & Zhou, Y. (2004). Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(38), 4988-4992.
- [104] Wu, B., Hu, D., Kuang, Y., Liu, B., Zhang, X., & Chen, J. (2009). Functionalization of carbon nanotubes by an ionic-liquid polymer: dispersion of Pt and PtRu nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic oxidation of methanol. *Angewandte Chemie*, 121(26), 4845-4848.
- [105] Kraynov, A., & Muller, T. E. (2011). Concepts for the stabilization of metal nanoparticles in ionic liquids. In *Applications of ionic liquids in science and technology*. InTech. DOI: 10.5772/22111.
- [106] Abbaszadegan, A., Ghahramani, Y., Gholami, A., Hemmateenejad, B., Dorostkar, S., Nabavizadeh, M., & Sharghi, H. (2015). The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria: a preliminary study. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 53.
- [107] Wang, W., Zhang, Y., & Wang, Y. B. (2014). Noncovalent $\pi \cdots \pi$ interaction between graphene and aromatic molecule: Structure, energy, and nature. *The Journal of chemical physics*, 140(9), 094302.
- [108] Yu, P., Zhou, H., Zhu, N., Lin, Y., & Mao, L. (2009). A facile approach to construction of a stable water-miscible ionic liquid/electrolyte interface with interactions between imidazolium moiety and carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 11(7), 1393-1396.
- [109] Fukushima, T., Kosaka, A., Yamamoto, Y., Aimiya, T., Notazawa, S., Takigawa, T.,... & Aida, T. (2006). Dramatic effect of dispersed carbon nanotubes on the mechanical and electroconductive properties of polymers derived from ionic liquids. *Small*, 2(4), 554-560.
- [110] Salar-García, M. J., Ortiz-Martínez, V. M., de los Ríos, A. P., & Hernández-Fernández, F. J. (2015). A method based on impedance spectroscopy for

- predicting the behavior of novel ionic liquid-polymer inclusion membranes in microbial fuel cells. *Energy*, 89, 648-654.
- [111] Japanese Standards Association, & JIS, Z. (2000). 2801: 2000 Antimicrobial Products—Test for Antimicrobial Activity and Efficacy. Japanese Standards Association: Tokyo, Japan.111. Hummel y Scholl, 1968.
- [112] Turmanova, S., Genieva, S., & Vlaev, L. (2012). Obtaining some polymer composites filled with rice husks ash-a review. *International Journal of Chemistry*, 4(4), 62.
- [113] Tripathi, D. (2002). Practical guide to polypropylene. iSmithers Rapra Publishing.
- [114] Morlat-Therias, S., Fanton, E., Tomer, N. S., Rana, S., Singh, R. P., & Gardette, J. L. (2006). Photooxidation of vulcanized EPDM/montmorillonite nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 91(12), 3033-3039.
- [115] Paul, D. R. (2012). *Polymer blends (Vol. 1)*. Elsevier.
- [116] Rapra Technology Ltd. (2005). TPE 2005: International Conference. Berlin, Germany. iSmithers Rapra Publishing.
- [117] Johra, F. T., Lee, J. W., & Jung, W. G. (2014). Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2883-2887.
- [118] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.
- [119] Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010). Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano letters*, 10(3), 751-758.
- [120] Ellis, G. Introduction to Raman Spectroscopy as a characterization tool for graphene and carbon nanostructures. (2010). E. Webminar.
- [121] Jeong, H. K., Lee, Y. P., Lahaye, R. J., Park, M. H., An, K. H., Kim, I. J., & Lee, Y. H. (2008). Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1362-1366.

- [122] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'Homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters*, 8(1), 36-41.
- [123] Prakash, A., Misra, S. K., & Bahadur, D. (2013). The role of reduced graphene oxide capping on defect induced ferromagnetism of ZnO nanorods. *Nanotechnology*, 24(9), 095705.
- [124] Lee, J., Novoselov, K. S., & Shin, H. S. (2010). Interaction between metal and graphene: dependence on the layer number of graphene. *ACS nano*, 5(1), 608-612.
- [125] Wang, W. X., Liang, S. H., Yu, T., Li, D. H., Li, Y. B., & Han, X. F. (2011). The study of interaction between graphene and metals by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 109(7), 07C501.
- [126] Abdullaeva, Z. (2017). *Synthesis of nanoparticles and nanomaterials: biological approaches*. Springer.
- [127] Richerson, D. W. (2005). *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press.
- [128] España-Sánchez, B. L., Rodríguez-González, J. A., González-Morones, P., Neira-Velázquez, M. G., Franco-Bárceñas, B., Anaya-Velázquez, F., ... & Padilla-Vaca, F. (2014). Nanocompuestos de polipropileno con nanopartículas de cobre: preparación, activación superficial por plasma y actividad antibacteriana. *Acta Universitaria*, 24(3).
- [129] Amanatides, E., Mataras, D., Katsikogianni, M., & Missirlis, Y. F. (2006). Plasma surface treatment of polyethylene terephthalate films for bacterial repellence. *Surface and Coatings Technology*, 200(22-23), 6331-6335.
- [130] Le, H. H., Das, A., Basak, S., Tahir, M., Wiessner, S., Fischer, D., ... & Heinrich, G. (2016). Effect of different ionic liquids on the dispersion and phase selective wetting of carbon nanotubes in rubber blends. *Polymer*, 105, 284-297.
- [131] Leroy, E., Jacquet, P., Coativy, G., laure Reguerre, A., & Lourdin, D. (2012). Compatibilization of starch–zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer. *Carbohydrate polymers*, 89(3), 955-963.

- [132] Polo-Luque, M. L., Simonet, B. M., & Valcárcel, M. (2013). Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination of sulphonamide residues in milk samples by use of C 18-carbon nanotubes as hybrid sorbent materials. *Analyst*, 138(13), 3786-3791.
- [133] Lu, F., Zhang, S., & Zheng, L. (2012). Dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by ionic liquid-based phosphonium surfactants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 173, 42-46.
- [134] Polo-Luque, M. L., Simonet, B. M., & Valcárcel, M. (2013). Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 47, 99-110.
- [135] Wang, J., Chu, H., & Li, Y. (2008). Why single-walled carbon nanotubes can be dispersed in imidazolium-based ionic liquids. *ACS nano*, 2(12), 2540-2546.

9. ANEXOS

Anexo 1. Resultados del ensayo de tensión para la mezcla de PP/EPDM

Corrida	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Carga máxima (kgf)	Esfuerzo a la tensión (kgf/mm ²)	Elongación a la ruptura (%)	Módulo of Elasticidad (kgf/mm ²)
1	2	1.94	15.51	4.0	716.87	29.975
2	2	1.94	13.91	3.6	674.80	38.615
3	2	1.94	14.81	3.8	659.25	33.149
4	2	1.94	15.01	3.9	707.81	31.984
Promedio	---	---	14.81	3.8	689.68	33.43
Desviación estándar	---	---	0.67	0.17	27.17	3.69

Anexo 2. Actividad antibacteriana e inhibición de la película obtenida por fases segregadas de grafito con plata (1:2) y polipropileno

Formulación	Muestra _{T24} (UFC/mL)		R	I (%)	Desviación estándar
	Repetición	Promedio			
PP (Muestra _{T0})	1.19E+06 1.18E+06	1.08E+06	---	---	7.07E+03
PP/G_Ag (1:2) LI1 10% Fases segregadas	5.30E+03	1.76E+03	2.78	96.5	---

Blanco_{T0}=5.10E+04 UFC/mL

Anexo 3. Actividad antibacteriana e inhibición de la película obtenida por mezclado en fundido de grafito con plata (1:2) y polipropileno

Formulación	Muestra _{T24} (UFC/mL)		R	I (%)	Desviación estándar
	Repetición	Promedio			
PP (Muestra _{T0})	2.77E+07 3.76E+07 3.48E+07	3.34E+07	---	---	5.10E+06
PP/G_Ag (1:2) Mezclado en fundido	3.05E+07 3.20E+07 3.68E+07	3.31E+07	0.0006	---	3.29E+06

Blanco_{T0}=5.10E+04 UFC/mL

Anexo 4. Actividad antibacteriana e inhibición de la película obtenida por mezclado en fundido de grafito con plata (1:2) y polipropileno y tratadas con corona

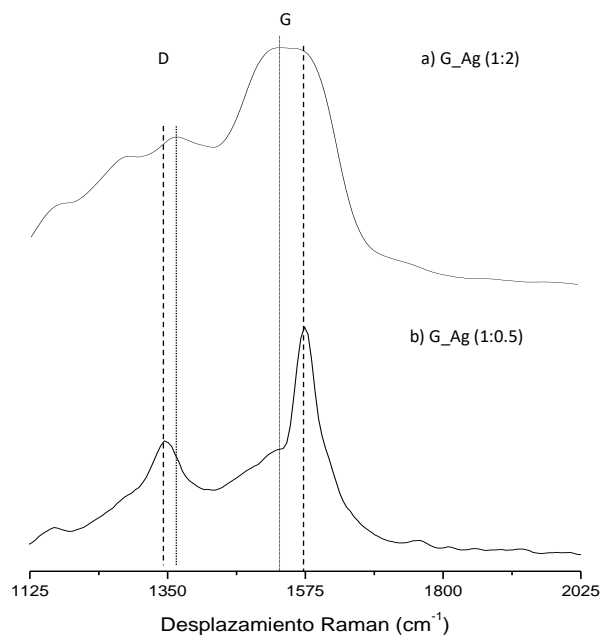
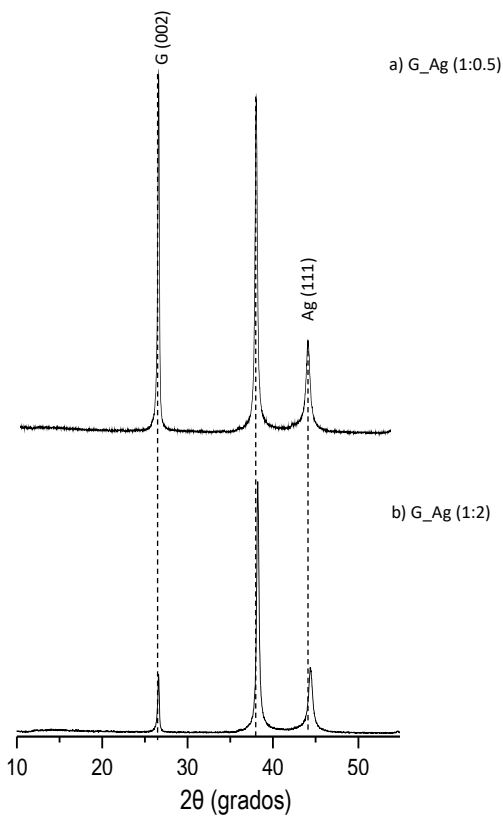
Formulación	Muestra _{T24} (UFC/mL)		R	I (%)	Desviación estándar
	Repetición	Promedio			
PP (Muestra _{T0})	1.71E+07 1.74E+07	1.73E+07	---	---	2.12E+05
PP/G_Ag (1:2) Mezclado en fundido/ Descarga corona	1.60E+03 1.00E+03 1.29E+03	1.30E+03	4.13	97.5	3.00E+02

Blanco_{T0}=5.10E+04 UFC/mL

Anexo 5. Resultados del ensayo de tensión para la mezcla de PP/EPDM recubierta con la película antibacteriana

Corrida	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Carga máxima (kgf)	Esfuerzo a la tensión (kgf/mm ²)	Esfuerzo a la ruptura (kgf/mm ²)	Módulo of Elasticidad (kgf/mm ²)
1	2	1.95	9.181	2.30	595.51	34.15
2	2	1.95	8.195	2.10	517.70	37.64
3	2	1.95	8.051	2.10	511.09	24.85
4	2	1.95	11.81	3.00	551.25	29.46
Promedio	---	---	9.31	2.38	543.89	31.52
Desviación estándar	---	---	1.74	0.43	38.65	5.57

Anexo 6. Difractograma de rayos X y espectro Raman del grafito con plata relación 1:0.5



0.63 g de grafito, 1.97 g de nitrato de plata, 0.5 g de ácido cítrico y 4.89 g de ácido ascórbico en 75 mL de agua.

Anexo 7. Resultados de la evaluación de la actividad antibacteriana de las películas preparadas por el método por contacto

Formulaciones	Muestra _{T24} (UFC/mL)		R	I (%)	Desviación estándar
	Repetición	Promedio			
PP (Muestra _{T0})	2.10E+07 1.98E+07 1.55E+07	1.88E+07	---	---	2.89E+06
PP/G_Ag (1:2) LI1 10 %	496 318	407.00	4.66	99.20	125.87
PP/G_Ag (1:2) LI1 20 %	178 160 174	170.67	5.04	99.67	9.45
PP/G_Ag (1:05) LI1 10 %	80 60	70.00	5.43	99.86	14.14
PP/G_Ag (1:05) LI1 20 %	70 70 97	79.00	5.38	99.85	15.59
PP/G_Ag (1:2) LI2 10 %	181 300	240.50	4.89	99.53	84.15
PP/G_Ag (1:2) LI2 20 %	185 140	162.50	5.06	99.68	31.82
PP/G_Ag (1:05) LI2 10 %	155 110 98	121.00	5.19	99.76	30.05
PP/G_Ag (1:05) LI2 20 %	390 286	338.00	4.74	99.34	73.54
PP/G_Ag (1:05) sin LI	1.70E+04 1.90E+04	1.80E+04	3.02	64.71	1414.21

Blanco_{T0}=5.10E+04 UFC/mL