

Saltillo, Coahuila a 11 de diciembre de 2020

**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

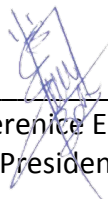
**Coordinación de Posgrado**

**Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **DANIEL EDUARDO SOLÓRZANO OJEDA** titulado Estudio del Efecto de la Dispersión de Grafeno/Cobre en una Matriz de Hule de Silicón Sobre las Propiedades Térmicas, Eléctricas y Antimicrobianas, el cual fue presentado el día 4 de diciembre de 2020, 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**



Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez  
Presidente



Dr. Carlos Alberto Ávila Orta  
Secretario



Dr. Eduardo Ramírez Vargas  
Vocal

**Vo. Bo. de los Asesores**



Dr. Saúl Sánchez Valdés



Dr. Luis Francisco Ramos de Valle



# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

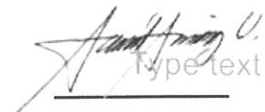
---

AUTOR: DANIEL EDUARDO SOLÓRZANO OJEDA FIRMA 

TITULO: Estudio del Efecto de la Dispersión de Grafeno/Cobre en una Matriz de Hule de Silicón Sobre las Propiedades Térmicas, Eléctricas y Antimicrobianas.

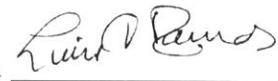
ASESORES: Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA

  
Type text here

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

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 4 de Diciembre de 2020



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*

**Estudio del Efecto de la Dispersión de Grafeno/Cobre en una Matriz de Hule de Silicón Sobre las Propiedades Térmicas, Eléctricas y Antimicrobianas**

*Presentada por:*

**DANIEL EDUARDO SOLÓRZANO OJEDA**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Saúl Sánchez Valdés**  
**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**

**Saltillo, Coahuila, México.**

**Diciembre, 2020**

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

***TESIS***

**Estudio del Efecto de la Dispersión de Grafeno/Cobre en una Matriz de Hule de Silicón Sobre las Propiedades Térmicas, Eléctricas y Antimicrobianas**

***Presentada por:***

**DANIEL EDUARDO SOLÓRZANO OJEDA**

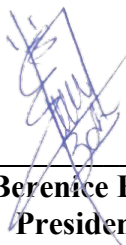
***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Saúl Sánchez Valdés**  
**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**

**SINODALES**



---

**Dra. Adriana Berenice Espinoza Martínez**  
**Presidente**



---

**Dr. Carlos Alberto Ávila Orta**  
**Secretario**



---

**Dr. Eduardo Ramírez Vargas**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila, México.**

**Diciembre, 2020**

## 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 4 de diciembre de 2020



---

DANIEL EDUARDO SOLÓRZANO OJEDA

Nombre y Firma



Centro de Investigación de Química Aplicada

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA DISPERSIÓN DE GRAFENO/COBRE  
EN UNA MATRIZ DE HULE DE SILICÓN SOBRE LAS  
PROPIEDADES TÉRMICAS, ELÉCTRICAS Y ANTIMICROBIANAS.**

Que presenta:

Daniel Eduardo Solórzano Ojeda

Bajo la asesoría de:

Dr. Saúl Sánchez Valdés

Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

Saltillo, 23 de noviembre de 2020

## Índice

Resumen .....	6
Introducción.....	8
Antecedentes.....	11
Elastómeros .....	11
Hule de silicón .....	11
Sistemas de entrecruzamiento .....	11
Líquidos iónicos .....	13
Metodologías de dispersión de grafeno u óxido de grafeno con líquido iónico:.....	15
Estructuras de carbono.....	17
Grafeno .....	18
Nano partículas de cobre .....	19
Propiedades térmicas de los materiales: .....	20
Métodos para medir conductividad térmica .....	21
Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (mDSC) .....	22
Conductividad eléctrica .....	24
Constante dieléctrica: .....	26
Propiedades antimicrobianas .....	27
Cargas híbridas .....	27
Objetivos.....	29
Hipótesis .....	29
Parte experimental .....	31
Esquema de metodología experimental.....	31
Materias Primas y Caracterización de los materiales .....	32

Parte I: Caracterización de las materias primas y preparación de las cargas híbridas.....	32
Parte II: Preparación de las siliconas con diferentes proporciones de cargas híbridas.....	33
Parte III: Estudio de propiedades térmica y eléctrica del material .....	35
Propiedades térmicas .....	35
Propiedades eléctricas.....	35
Resultados y discusión .....	36
Caracterización de las nanopartículas de Cobre y nanoláminas de grafeno:.....	36
Conductividad Eléctrica .....	46
Resistividad: .....	46
Constante dieléctrica: .....	49
Ángulo de contacto:.....	51
Actividad antimicrobiana de los compuestos .....	52
Actividad Antimicrobiana contra <i>S. aureus</i> .....	53
Conclusiones.....	55
Trabajo futuro .....	57
Bibliografía.....	58



*Dedicatoria*

*A mi madre por su apoyo incondicional, ejemplo y fortaleza. A mi padre porque fué un gran modelo a seguir, por introducirme al mundo de la ciencia. Gracias a ambos por ser una guía para poder ser cada día mejor.*

*A mis hermanos por su cariño sincero y apoyo incondicional en todo momento.*

*“Quién en realidad vive, no espera” Rafael Cadenas Diarios 2010*

## Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado con el apoyo de muchos, por lo cual extiendo mi más sincero agradecimiento a cada uno de ustedes.

Agradezco al Centro de Investigación de Química Aplicada que hicieron posible el desarrollo de este proyecto. A la coordinación de postgrado Dr. Leticia Larios, Dr. Luis Alfonso Garcia y Nancy G. Espinosa Pinales por el apoyo recibido.

Al CONACYT por las facilidades que se me otorgaron para realizar mi Maestría y este trabajo,

Al personal de la planta piloto del Departamento de Procesos de Transformación del CIQA,

Al laboratorio de microbiología por su apoyo especialmente a Lic. Carmen Alvarado y al Dr. Antonio Ledezma.

Al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos, al Laboratorio de Caracterización Química.

A mis asesores Dr. Saúl Sánchez Valdés y Dr. Luis Francisco Ramos de Valle por su gran apoyo durante la realización de mi tesis, en lo profesional y personal.

A los sinodales del proyecto Dr. Adriana Espinoza Martínez, Dr. Eduardo Ramírez Vargas, Dr. Carlos Ávila Orta.

A Fabiola López Barajas y David Zuluaga Parra por su aporte en el desarrollo de la tesis

Muchas gracias a todos los profesores por soporte incondicional desde el momento en el que llegué al CIQA.

A mis amigos y compañeros gracias por compartir conmigo su tiempo y amistad.

Finalmente, mi eterno agradecimiento a mis padres y hermanos por estar siempre presentes y apoyándome.

Muchas gracias

## Resumen

El presente trabajo de investigación se encuentra dividido en dos etapas. La primera es la obtención de nanopartículas híbridas de grafeno con cobre que serán posteriormente incorporadas en una matriz de hule de silicón. De esta manera, la segunda etapa es el estudio de las propiedades térmicas, eléctricas y antimicrobianas de los compuestos de silicón.

En primer lugar, se realizó el estudio en los tiempos de molienda entre partículas de cobre y de grafeno. Se analizaron dos tiempos de molienda de 3 y 5 horas. Las muestras obtenidas después de esta molienda fueron caracterizadas por Raman, difracción de rayos-X (DRX) y microscopia electrónica de transmisión (TEM) para poder definir el efecto del tiempo de molienda sobre la adhesión de las partículas de cobre sobre las laminillas de grafeno. Con lo cual se determinó que el tiempo más adecuado fue de 5 horas de molienda.

Una vez establecido el tiempo de molienda para generar las nanopartículas de grafeno/cobre, se elaboraron a dos concentraciones: 50/50 y 70/30 de G/Cu. A continuación, se realizaron pruebas en reómetros (reómetro rotatorio modelo MCR-50 marca Anton Paar y rubber process analyzer) con lo se determinó el tiempo de dispersión adecuado y el tiempo de entrecruzamiento del hule de silicón. De esta forma se encontraron los parámetros necesarios para poder elaborar los compuestos de silicón con grafeno y cobre. Para el estudio de sus propiedades se consideraron dos concentraciones de 3% y 7% de cada una de las nanopartículas mencionadas anteriormente. De esta manera se determinaron sus propiedades de conductividad térmica, resistividad eléctrica y respuesta antimicrobiana a dos tipos de bacterias (*E. coli* y *S. aureus*).

Por último, se compararon las propiedades obtenidas en los nanocompuestos con las diferentes proporciones de nanopartículas y el efecto de añadir líquido iónico en la matriz de silicón, el cual fue utilizado buscando mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica. Los principales resultados fueron la obtención de una conductividad térmica de 0.98 W/m.K para una concentración de 7 % de nanopartículas de grafeno con cobre, una resistividad eléctrica superficial de  $6.5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  con 3% de nanopartículas y una respuesta antimicrobiana de 4.0 con respecto a la *E. coli* y de 5.2 para la *S. aureus* con 7% de nanopartículas con líquido iónico. Pudiéndose definir las formulaciones con propiedades de

conductividad térmica, eléctrica y propiedades antimicrobianas más adecuadas para su posible aplicación en aditamentos a base de silicón para uso médico.

## Introducción

Hoy en día son necesarios materiales que tengan múltiples propiedades para la aplicación en que son requeridos. No solo con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas pero que también tengan respuesta antimicrobiana. Por ejemplo, para equipos médicos e instrumentos que puedan causar infecciones en los pacientes es necesario que cumplan con esas características. Tal como es el caso de los parches de electrocauterio los cuales estarán en contacto directo con heridas que pueden generar una infección[1].

Los hules de silicón forman parte de la familia de los polímeros, formados por silicio. Estos tienen como particularidad que tienen una cadena formada por enlaces de oxígeno y silicio, poseen una gran estabilidad térmica, es altamente hidrófobo y pueden ser formulados en equipos de mezclado, aunque se debe cuidar su baja viscosidad. Existen polímeros con base de silicio en forma de fluidos, aceites, resinas y hules. El silicio junto al carbono pertenece al grupo 4 de la tabla periódica por lo que es tetravalente. Al ser un elemento electro positivo y que la unión silicio-silicio es bastante inestable, limitan la obtención de variedad de compuestos a diferencia del carbono. Sin embargo, las uniones silicio-oxígeno y silicio-metilo, son bastante estables y más importante son térmicamente estables, por lo que el polidimetil siloxano resulta bastante estable[2].

Los materiales recubiertos con partículas metálicas como la plata o el cobre han sido utilizados para reducir la incidencia de infecciones contraídas dentro de centros de salud[3]. Una aplicación reciente del hule de silicón grado médico que ha ganado mucha aceptación son las placas de electrocauterio. Las mismas se utilizan a menudo en intervenciones quirúrgicas para cauterizar y sellar vasos sanguíneos. Esto ayuda a reducir o detener el sangrado durante una cirugía o luego de una lesión. Estas placas actualmente son utilizadas en su gran mayoría en el área de urgencias de los hospitales y centros de salud y que actualmente son no reutilizables, lo cual implica una gran pérdida de dinero. Por lo tanto, lograr impartirle características antimicrobianas, mejorar su conductividad térmica y eléctrica permitirá que estas placas sean más eficientes y puedan ser reutilizadas con el consecuente ahorro económico. Este ahorro le permitirá a los hospitales y los centros de salud

contar con recursos económicos suficientes para tener los suministros necesarios para cada una de sus necesidades[4].

Por otro lado, la creciente resistencia de algunas bacterias contra antibióticos y bactericidas, y debido a la naturaleza tóxica e irritante de algunos agentes antimicrobianos, la investigación en biomateriales se ha enfocado a nanopartículas tales como plata, cobre, dióxido de titanio, óxido de zinc, etc[5]. Con el uso de nanopartículas, el número de partículas por unidad de área se incrementa y, por lo tanto, el efecto antimicrobiano se maximiza. El cobre y las aleaciones de cobre son materiales industriales duraderos, con amplia variedad de aplicaciones y reciclables. El cobre y algunas aleaciones de cobre, que se engloban bajo el término Antimicrobial Copper (cobre antimicrobiano), tienen propiedades antimicrobianas intrínsecas y los productos hechos de estos materiales tienen el beneficio secundario adicional de contribuir al diseño higiénico. El óxido de cobre (CuO) es más barato que la plata y es más fácil de dispersar en la mayoría de las matrices poliméricas y es bastante estable en sus propiedades químicas y físicas. La síntesis de este óxido mediante solventes no polares ha creado cierta controversia en cuanto a su toxicidad sin embargo recientemente se ha sintetizado mediante métodos biológicos que reducen significativamente su toxicidad[6].

Se propone estudiar el efecto que tendría el uso de un líquido iónico (HMIMPF<sub>6</sub>) en el grado de dispersión de nanoláminas híbridas de grafeno/cobre en una matriz de hule de silicón, analizando su efecto en las propiedades térmicas, eléctricas y antimicrobianas con posible aplicación en recubrimientos de placas de electrocauterio para uso médico. Se analizará el grado de dispersión y su efecto final sobre las propiedades térmicas, eléctricas y antimicrobianas de los nanocompuestos a base de silicón. Se espera que el uso de este líquido iónico permita dispersar eficientemente las nanopartículas de grafeno/cobre al interactuar los iones de este líquido, con los iones de cobre y con los diferentes grupos polares formados en el grafeno tales como carboxilos, hidroxilos, epóxicos etc. Esto permitirá obtener una adecuada dispersión de nanopartículas en la matriz de silicón evitando que las laminillas del grafeno se plieguen y que las de cobre se aglomeren y así permitir una mejor interacción y desempeño físico-mecánico y antimicrobiano final del recubrimiento. Estos recubrimientos tendrán gran aceptación en recubrimientos asépticos para placas de electrocauterio donde el

control del crecimiento de microorganismos, las características de conductividad térmica y eléctrica son esenciales para un mejor funcionamiento de esta placa y su mejor efecto en la curación del tejido o la herida. Permitiendo además el poder de ser reutilizables estas placas con un simple lavado y evitar ser desechables debido a costo. Estos recubrimientos tendrán gran aceptación en recubrimientos asépticos de uso médico donde el control del crecimiento de microorganismos, conductividad térmica y eléctrica son de suma importancia para mantener un ambiente aséptico con un buen desempeño mecánico[7].

## **Antecedentes**

### **Elastómeros**

Los elastómeros hacen referencia al conjunto de materiales que formados por polímeros se encuentran unidos por medio de enlaces químicos adquiriendo una estructura final ligeramente reticulada.

La principal característica de los elastómeros es su alta elongación o elasticidad y flexibilidad que disponen dichos materiales frente a cargas antes de fracturarse o romperse. En función de la distribución y grado de unión de los polímeros, los materiales elastómeros pueden disponer de unas características o propiedades semejantes a los materiales termoestables o a los materiales termoplástico [8].

### **Hule de silicón**

Los hules de silicón forman parte de la familia de los polímeros, formados por silicio. La columna vertebral de silicio-oxígeno proporciona un alto grado de resistencia a reaccionar con ozono, mientras que los sustituyentes metilo confieren un alto grado de flexibilidad al compararlo con la cadena con los hidrógenos sin ser sustituidos. Al remplazar los sustituyentes de la cadena de silicio con vinilos o fenilos le pueden mejorar la resistencia a la compresión y facilitan la vulcanización. Entre sus propiedades más importantes para el trabajo a desarrollar es que son biocompatibles por lo que hay reportados aplicaciones médicas de silicones grados médicos[9] .

### **Sistemas de entrecruzamiento**

Es un proceso en el cual las cadenas poliméricas conforman entrecruzamientos, con unión de las cadenas por la acción del calor, presión y la adición de un catalizador. Estas reacciones se pueden dar mediante radicales, condensación y por adición.

En nuestro caso de estudio se realizará por la vía de entrecruzamiento por adición. En la misma, no se presentan problemas de contracción del material. Por otro lado, se consigue





Es importante mencionar que existen dos tipos importantes de hules de silicón entrecruzados por reacciones de hidrosililación, el primer grupo son los hules de silicón líquidos (LSR), estos hules son líquidos y para tener esta consistencia, necesita tener cadenas de peso molecular bajo u oligómeros, además deben contar con otras cadenas de alto peso molecular para que las propiedades mecánicas del material reticulado sean buenas. Entre los procesos de transformación de este tipo de hules está el de inyección, debido a la alta fluidez del material y su entrecruzamiento se realiza usualmente a temperatura ambiente.

El segundo grupo importante entre los hules de silicón entrecruzados por reacciones de hidrosililación, son los hules de silicón sólidos (HTV); estos hules de silicón difieren de los hules de silicón líquidos, ya que los HTV son hules de silicón sólidos y con cadenas de alto peso molecular; además son necesarias altas temperaturas para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento. Para poder llevar a cabo los procesos de transformación usualmente se realiza una preforma, posteriormente la preforma se entrecruza a altas temperaturas para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento y así poder obtener el producto final[11].

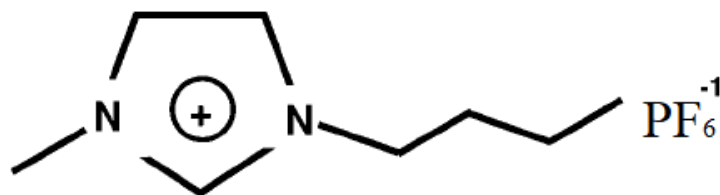
### **Líquidos iónicos**

Los líquidos iónicos son una clase de sales que se encuentran en estado líquido alrededor o por debajo de 100°C, estos se conforman completamente de iones, es decir, por un catión orgánico y un anión inorgánico, por ejemplo, el cloruro de sodio fundido es un líquido iónico. La primer “sal fundida” o “líquido iónico” que a temperatura ambiente se encontraba líquida fue reportada por Walden en 1914, esta sal es nitrato de etil amonio; más tarde, en los años 90’s, Wilkes y Zaworotko reportaron los primeros líquidos iónicos los cuales eran totalmente estables en presencia de agua y de aire, estos eran derivados del 1-alquil-3-metilimidazolio con tetrafluoroborato o hexafluorofosfato[12].

En los últimos años, los líquidos iónicos representan un área de interés debido a las propiedades únicas con las que cuentan, tales como su: nula inflamabilidad, alta estabilidad térmica, presión de vapor inexistente, volatilidad despreciable y su capacidad de ser lubricante de materiales metálicos y cerámicos, entre otras y sus posibles aplicaciones: como solvente en reacciones, en electroquímica, como medio de extracción, como electrolitos en baterías, como lubricantes, en celdas de combustible, entre otras. Hablando específicamente de la aplicación de los líquidos iónicos como solventes, se encuentra reportado que debido a

que son biodegradables y con baja toxicidad son considerados como un solvente “verde” para procesos sustentables. Por ejemplo, en 2002 R. Rogers et al. descubrieron que en algunos casos la celulosa podía incluso disolverse en líquidos iónicos, esto a través de interacciones de los grupos hidroxilos presentes en la celulosa y el anión y catión que conforman el líquido iónico; a raíz de este descubrimiento, se utilizó como una nueva alternativa para desarrollar sistemas solventes de celulosa.

Otra de las aplicaciones de gran interés de los líquidos iónicos y la cual ha sido estudiada en los últimos años, es que se ha demostrado que los líquidos iónicos mejoran la dispersión de las nanoestructuras de carbono, como los nanotubos de carbono en solución acuosa, específicamente el 1-hexil-3-metilimidazolium hexa-fluoro-fosfato (HMIMPF<sub>6</sub>). El cual se muestra su estructura en la figura 3 presentada a continuación.



**Figura 3:** Estructura del 1-hexil-3-metilimidazolium hexa-fluoro-fosfato[13]

En un estudio realizado por el grupo Aida[14] , se mezclan con un líquido iónico a temperatura ambiente a base de iones imidazolio, los nanotubos de carbono de pared simple formaron geles después de ser molidos. La transición de fase y las propiedades reológicas sugieren que los geles se forman por enlace físico de los haces de nanotubos, mediado por el ordenamiento molecular local de los líquidos iónicos en lugar de por el enredo de los nanotubos. Por lo que también fueron utilizados por Wenjuan Guo para realizar un biosensor para detectar kanamicil [15] . De esta manera los LI interactúan con las estructuras carbonosas, pero también presentan interacciones con el cobre, el cual en estudios realizados de superficies de cobre se depositan sobre la superficie del metal generando una superficie más lisa que evita el desgaste, por lo que es de suponer que el líquido iónico planteado para el trabajo pueda ofrecer una mejor dispersión de las nanopartículas híbridas de grafeno dopadas cobre.

La dispersión sucede de la siguiente manera: cuando los nanotubos de carbono son mezclados con líquidos iónicos, el esfuerzo de corte separa los nanotubos entre sí, una vez que los nanotubos se desprenden, se rodean inmediatamente por el líquido iónico. Es así como, la fuerte interacción entre los nanotubos de carbono está restringida por los líquidos iónicos, los cuales impiden que se vuelvan a unir después de haber realizado un mezclado. La alta energía superficial de los nanotubos de carbono se anula ya que estos están envueltos por las moléculas del líquido iónico, esto a través de fuerzas de Van der Waals y al modelo de “blindaje” propuesto por Polo-Luque, donde por medio de interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  actúa el grupo imidazolio presente en el líquido iónico con los nanotubos de carbono[16] [17].

### **Metodologías de dispersión de grafeno u óxido de grafeno con líquido iónico:**

En la literatura se encuentran publicadas, básicamente, dos tipos de metodologías para hacer la dispersión de G u GO, en presencia de un líquido iónico, éstas consisten en:

- Realizar un mezclado en un mortero directamente entre el líquido iónico y el grafeno.
- Utilizar una solución estable del líquido iónico como dispersante. Polo-Luque et. al., en 2013 [17] sugieren dos metodologías para la incorporación de nanotubos de carbono (CNT), una de ellas es hacer un mezclado manual de CNT con líquido iónico hasta lograr una mezcla homogénea y, por otra parte, además de realizar la mezcla de CNT y el líquido iónico, posteriormente, se llevan a ultrasonido, siendo reportada ésta última como la menos favorable. Ellos proponen un mecanismo de cómo es que los CNT se dispersan en presencia de un líquido iónico después del mezclado.

Además de proponer las metodologías de dispersión Polo-Luque también sugieren extraer el líquido iónico mediante un lavado con metanol y finalmente se dejan secar los CNT, ya dispersos, a temperatura ambiente. Por otra parte, Zhang et al. en 2010 dispersaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) en solución, ellos mezclaron los MWCNTs con el líquido iónico en presencia de dimetilformamida (DMF) con ayuda de agitación y ultrasonido, posteriormente, evaporaron el solvente a temperatura ambiente; entre sus resultados reportan que bajo esta metodología obtuvieron una buena dispersión de MWCNT[17].

## Nanotecnología

Los seres humanos y el medio ambiente siempre han estado expuestos a NPs de origen natural como son los que se producen durante las erupciones volcánicas, incendios forestales, etc. Desde los inicios de la revolución industrial esta exposición ha ido aumentando significativamente, debido a la presencia de fuentes antropogénicas como la combustión interna de los motores de explosión, las centrales térmicas y otras fuentes de termodegradación. Sin embargo, en la actualidad la fuente principal de exposición a NPs para las personas se asocia con la existencia de nuevas NPs fruto del rápido desarrollo de la nanotecnología. El auge y la presencia de las NPs en el día a día llevan implícito la necesidad de fabricarlas en grandes cantidades, a fin de cumplir la demanda prevista. Es por ello, que los avances del mercado y la demanda de la sociedad, ha llevado a que científicos de todo el mundo a profundizar en el estudio en este campo, encontrándose en la actualidad en plena expansión y aplicación en gran variedad de sectores. Se espera que para década 2010-2020 la producción de nanomateriales crezca 20 veces con respecto al último lustro. Esto da pauta a que diversos grupos de investigación traten de generar tecnologías que mejoren los procesos de síntesis y procesamiento desde el punto de vista de ciencia básica para tratar de explicar y entender los fenómenos que se llevan a cabo[18].

Uno de los mayores avances de la nanotecnología es la producción y aplicación de nanopartículas en las ciencias biológicas, un ejemplo es su uso en la lucha contra el cáncer, agentes patógenos, entre otros. Algunos nanomateriales tienen la característica de ser antimicrobiana, por ejemplo, la plata, el selenio, el cobre o el carbono han mostrado actividad antimicrobiana. En general, las nanopartículas son más pequeñas que 100 nanómetros, contienen 20–15,000 átomos. Ellos pueden ser producidos a partir de diferentes materiales en diferentes formas; como esferas, varillas, alambres y tubos. Los usos de las nanopartículas son ampliamente reportados en una amplia variedad de áreas incluyendo materiales avanzados, electrónica, magnética y optoelectrónica, biomedicina, farmacéutica, cosmética, energía, detección y seguimiento catalítico y ambiental. Las nanopartículas pueden clasificarse según el tipo de material en nanopartículas metálicas, semiconductoras y poliméricas.[16]

## **Estructuras de carbono**

El carbono es un elemento de gran importancia en la naturaleza, ya que se encuentra presente en la gran mayoría de los compuestos conocidos. El descubrimiento de los polímeros vino a revolucionar el mundo de los materiales debido a que estos poseen una gama de propiedades de gran utilidad comercial. Su facilidad de procesamiento y reducido costo les ha permitido desplazar a otros materiales como la madera, los metales, el cemento, entre otros. Sin embargo, no todas las propiedades de estos materiales son las deseables para cubrir los requerimientos de hoy en día. Con la finalidad de obtener las propiedades deseadas para cubrir necesidades específicas se incorporaron otros materiales con el fin de reforzarlos. Así nacieron los compuestos poliméricos, cuyas aplicaciones varían desde aislantes eléctricos y materiales decorativos hasta compuestos de alto desempeño para aplicaciones aeronáuticas. Sin embargo, en un inicio los materiales de refuerzo utilizados consistían en partículas de tamaño micrométrico, las cuales, por sus dimensiones, presentaron un límite de optimización de las propiedades, ya que el mejorar algunas traía como consecuencia la disminución en otras, por ejemplo, una mayor dureza se logra a costa de la claridad óptica. Debido a esto se desarrolló un especial interés en la preparación de compuestos poliméricos con cargas nanométricas, debido principalmente a la mejora en propiedades que se logra en comparación con los polímeros sin cargas.

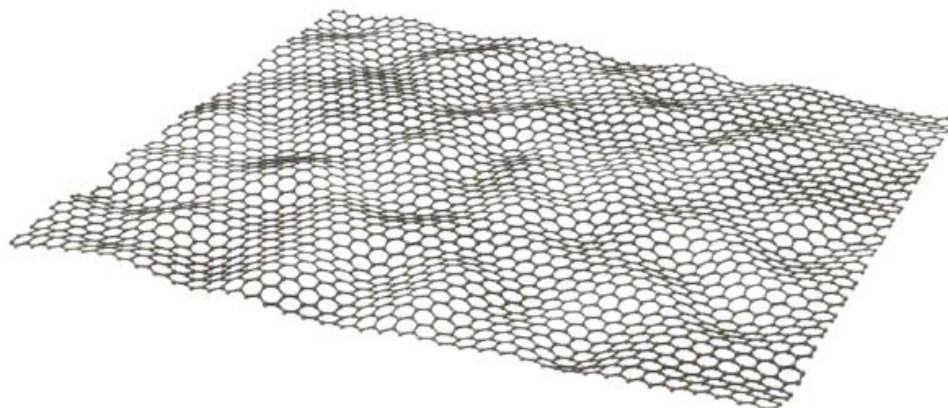
Este tipo de partícula, debido a su menor tamaño, presenta una enorme área superficial con respecto a su volumen, incrementando la interacción con la matriz polimérica y reduciendo la cantidad necesaria de carga en el compuesto. Se define como cargas nanométricas aquellos materiales que están constituidos por estructuras que presentan al menos una de sus dimensiones de tamaño nanométrico un metro equivale a mil millones de nanómetros ( $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$ ). Mediante la incorporación de este tipo de estructuras es posible controlar las propiedades fundamentales de un material, tales como las propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, mecánicas, e inclusive la apariencia, sin modificar su composición química. Esta capacidad se debe a la enorme relación de área superficial con respecto a volumen que presentan las nanopartículas, lo cual les permite una alta interacción con la matriz del material al que son incorporados. Debido a esto, se ha encontrado un amplio potencial de aplicaciones en diferentes campos, desde la agricultura y la construcción, hasta

la industria aeroespacial. Así, los denominados nanocompuestos poliméricos son un grupo de materiales, resultado de la incorporación de partículas de tamaño nanométrico en una matriz de polímero. Este nuevo grupo de materiales muestran características mejoradas en comparación con los polímeros originales. Incluso superiores a las de los compuestos poliméricos con cargas micrométricas. Entre las propiedades que se ven incrementadas por el uso de este tipo de cargas se encuentran resistencia térmica y/o resistencia a la flama, mayor resistencia a la humedad, permeabilidad de gases, mayor conductividad eléctrica, y resistencia a químicos, entre otras. [7]

### **Grafeno**

Uno de los materiales derivados del carbono más recientes es el grafeno, el cual fue descubierto en 2004 por Kostya Novoselov y Andrei Geim, ambos científicos de la Universidad de Manchester. Esto fue posible exfoliando el grafito por medio de métodos mecánicos: con cinta adhesiva y así obtener una lámina bidimensional de carbono en donde los átomos de carbono están compactados de una manera similar a un panal de abejas. Actualmente existen métodos químicos y mecánicos para obtener láminas de grafeno las cuales tienen el grosor de un átomo de carbono. Entre las atractivas propiedades que exhibe el grafeno se encuentran las mecánicas, térmicas y eléctricas. La conductividad térmica del grafeno, a temperatura cercana a la ambiente, ubicándola en valores entre  $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$  y  $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3$  W/m·K y eléctricas de por encima de 15,000 cm<sup>2</sup>/V·s a temperatura ambiente [19] [7]. En la Figura 4. Se puede apreciar la estructura de una lámina de grafeno.

Figura 4: Estructura de grafeno [20]



En el caso de incorporar estas cargas en los compuestos poliméricos tiene la problemática de su dispersión y su funcionalización para disminuir la resistencia interfacial entre el polímero y la carga. Por lo que los métodos de mezclados son de gran interés[21]. En el caso de preparación de nano compuestos poliméricos son: mezclado en solución, polimerización *in situ* y mezclado en fundido[7].

El más utilizado, desde el punto de vista industrial es el mezclado en fundido. En el cual el polímero en forma de pellets, la carga, en forma de polvo, son mezclados mediante esfuerzos de corte en estado fundido. Se ha reportado la incorporación de grafeno térmicamente reducidos en elastómeros[22] y en poliésteres[23] sin el uso de solventes o surfactantes. Sin embargo, el polvo de GRT seco posee una muy baja densidad (de aproximadamente 0.0004 g/cm<sup>3</sup>), lo cual dificulta su manejo y procesabilidad para incorporarlo al polímero en el extrusor. Se han publicado trabajos que reportan la reducción *in situ* del óxido de grafeno inmerso en una matriz de polímeros, para lo cual el óxido de grafeno es dispersado en el polímero mediante mezclado en solución y posteriormente se moldea mediante prensado en fundido[24].

### **Nano partículas de cobre**

Debido a que las bacterias pueden desarrollar resistencia a antibióticos y a desinfectantes por lo que hay un gran interés en desarrollar nuevos agentes contra microorganismos patógenos. El desarrollo de nanomateriales compuestos con metales con una marcada bioactividad como son la plata, el cobre, zinc, entre otros tiene un gran interés.

La función del cobre como agente antimicrobiano es conocida desde hace mucho tiempo. Incluso en la antigüedad se utilizaba para el tratamiento de enfermedades como para la desinfección de agua. Se ha demostrado que los compuestos solubles del cobre afectan a los microorganismos tales como bacterias, hongos y algas. Aunque estos agentes son relativamente seguro para nosotros, el cobre parece ejercer su efecto destructor al generar radicales hidroxilos reactivos que pueden causar daños irreparables, como la oxidación de proteínas, la escisión de las moléculas de ADN y ARN, y el daño a la membrana celular debido a la peroxidación lipídica[25].



Hay varias formas de sintetizar las nano partículas de cobre en la actualidad, los cuales se pueden clasificar en tres tipos: químicos, electroquímicos y físicos / mecánicos. La síntesis redox es el método más utilizado, en los cuales se procede por el método de química húmeda por lo que se definen el medio de reacción y el agente estabilizador, las condiciones experimentales (presión, temperatura, asistencia de microondas, etc.) y el uso de materiales adicionales de dispersión. Por otro lado ellas pueden ser fijadas en superficies tanto orgánicas como inorgánicas para evitar los aglomerados de las nanopartículas y poder fomentar mejor las propiedades antimicrobianas [25].

En estudios previos realizados por el grupo de investigación de esta propuesta, se encontró un significativo incremento en la conductividad térmica y eléctrica de nanoplacas de grafeno con cobre en una matriz de resina epóxica. Por lo tanto, la novedad y pertinencia del estudio de este sistema se basa por un lado en la amplia experiencia que cuenta el grupo de trabajo sobre el desarrollo de este tipo de nanocompuestos[26] así como el hecho de que este tipo de sistemas no se encuentran reportado en la literatura, particularmente el uso de líquidos iónicos para dispersar partículas de grafeno y de cobre en matrices de silicón para recubrimiento de uso médico[26].

### **Propiedades térmicas de los materiales:**

Termodinámicamente el calor es definido como la energía en tránsito entre un sistema y sus alrededores debido a una gradiente de temperatura, por tanto, el calor fluye de una diferencia de temperatura entre dos sistemas [27] .En este sentido, el calor puede ser transferido mediante tres distintos mecanismos: conducción, convección y radiación, siendo los portadores de calor los electrones, fotones, fonones, átomos o moléculas. La conducción es el mecanismo que predomina en los materiales sólidos; en los fluidos, el calor es transmitido tanto por convección como por conducción y la radiación es más relevante para el estudio de gases, mezclas sólido-gas y materiales porosos, aunque también puede observarse en sólidos a altas temperaturas.

Por otro lado, se entiende por “*propiedad térmica*” a aquella respuesta que presentan los materiales al aplicarles calor como son las siguientes: El calor específico, la capacidad

calorífica, la dilatación térmica, la resistividad térmica, así como la conductividad térmica, entre otras.

En los sólidos la conducción del calor se realiza a través de fonones y electrones libres. En el caso de los fonones, los átomos de una región del sólido vibran con una energía tal que pueden transferirla a los átomos vecinos menos energéticos, esto genera un movimiento cooperativo en forma de ondas que se propagan por la red atómica, cuyas ondas son cuantizadas como “fonones”, en cambio, los electrones vibran en las regiones de alta temperatura y se transportan a regiones más frías donde transfieren su energía, generándose así el libre movimiento de electrones. Los electrones son los principales responsables de la conducción del calor en los metales y los fonones lo son en el caso de los no metales, por ejemplo, los polímeros[28].

### **Conductividad térmica**

La conducción térmica ( $k$ ) es una magnitud que representa la habilidad de un material para conducir el calor. La transferencia de calor por conducción involucra transferencia de energía dentro de un material sin que haya movimiento de materia, ocurre cuando existe un gradiente de temperatura en un medio sólido (o fluido estacionario). El flujo del calor se presenta con dirección a las regiones de baja temperatura, esto es, el calor es transportado desde las regiones de alta temperatura hacia las regiones de baja temperatura[29].

### **Métodos para medir conductividad térmica**

Las técnicas para medir el valor  $k$  se pueden dividir en dos grandes grupos, los llamados métodos estáticos o estacionario y los de flujo transitorio. En los métodos de régimen estacionario, la muestra analizada debe contener dos caras completamente planas, ya que la técnica consiste en aplicar calor a una de las superficies para generar una diferencia de temperatura entre ambas caras. El calor se aplica hasta que el gradiente de temperatura sea lineal, constante e invariable con el tiempo. Conociendo la cantidad de calor aplicado, así como la superficie y espesor de la muestra además del gradiente de temperatura, es posible obtener el valor  $k$  de la muestra analizada. El método de placa caliente protegida (*GHP*; *Guarded Hot Plate*) es un ejemplo de este tipo de método, en el que la muestra se coloca

entre dos placas, una caliente y la otra. Las placas suelen estar confinadas a un aislamiento térmico para minimizar el intercambio de calor con el exterior. La temperatura se mide colocando termopares en ambas caras de la muestra. Otros métodos de régimen estacionario son: método de flujo axial (*AHF; Axial Heat Flow*), método de medición del flujo de calor (*HFM; Heat Flow Meter*), método de tubería (*pipe method*), etc[30].

Los métodos de flujo transitorio (régimen dinámico o no estacionario) se basan en medir la variación de la temperatura en la muestra a través del tiempo. El principio fundamental del método consiste en generar una pequeña perturbación térmica en la muestra analizada. De esta forma se consigue modificar la temperatura inicial y se mide la variación de la temperatura generada en la muestra como consecuencia de la perturbación externa. En algunos casos se obtiene  $k$  directamente, pero en otros casos se obtiene la difusividad térmica como paso intermedio para obtener  $k$ .

Una de las principales ventajas de los métodos dinámicos con respecto a los de régimen estacionario, es la rapidez del análisis y el uso de muestras de tamaño significativamente menor. Al igual que en los métodos de régimen estacionario, existen varios métodos basados en el régimen dinámico, entre ellos se encuentran el método del hilo caliente (*HWM: Hot Wire Method*), método de fuente plana de calor transitorio (*TPS: Transient Plane Source Method*), método pulso láser (*FL: Flash Laser*), calorimetría diferencial de barrido simple y modulada (*DSC: Differential Scanning Calorimetry* y *mDSC: modulated DSC*), entre otros. El método seleccionado para medir  $k$  de los nanocompuestos preparados en este proyecto fue el mDSC, el cual se describe a continuación

### **Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura (mDSC)**

El método mDSC es una técnica de régimen dinámico, patentado por la compañía TA Instruments, en donde la muestra se somete simultáneamente a dos tipos de calentamiento, uno corresponde a un calentamiento lineal al que se le superpone uno sinusoidal (calentamiento modulado). Como resultado del calentamiento cíclico, es posible obtener la capacidad calorífica ( $C_p$ ) relacionada con la muestra. La  $C_p$  es una propiedad que se relaciona con  $k$ , de ahí la utilidad y aplicación del método para determinar el valor de  $k$  de un material.

La norma ASTM E1952 describe la medición de conductividad térmica mediante mDSC y se aplica a muestras sólidas no porosas. Con esta metodología se mide la  $C_p$  de una muestra delgada y una gruesa (0.4 mm y ~3.5 mm de espesor, respectivamente) al someterlas a un perfil de calentamiento modulado. La muestra delgada experimenta una distribución de temperatura uniforme por lo que se obtiene la capacidad calorífica específica ( $C_p$ ); de la muestra gruesa se obtiene la capacidad calorífica aparente ( $C$ ) al experimentar una distribución de temperatura no uniforme. Una vez obtenidos los valores de  $C_p$  y  $C$ , el valor  $k$  de la muestra se calcula con la siguiente ecuación:

Ecuacion 1:

$$k = \frac{(8.L.C^2)}{(C_p.M.d^2.P)}$$

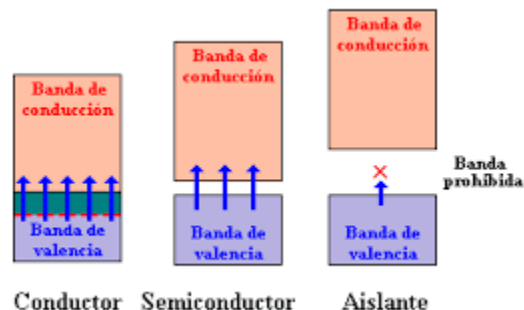
donde  $k$  es la conductividad térmica en W/mK,  $C$  y  $C_p$  es la capacidad calorífica aparente (mJ/K) y específica (J/gK) de la muestra medidas en el DSC;  $L$ ,  $M$  y  $d$  corresponden al espesor (mm), masa (mg) y diámetro (mm), respectivamente, de la muestra gruesa y  $P$  es el periodo en s.

En la actualidad la clave en las propiedades que se requieren desarrollar requieren altos valores de conductividad térmica, bajos coeficientes de expansión, baja constante dieléctrica, alta resistividad eléctrica y bajo costo. Estas características son las más buscadas debido a la miniaturización de los componentes electrónicos y el aumento en la potencia ha creado nuevos retos para los materiales. Con respecto al aumento de la conductividad térmica hay varios aspectos que influyen directamente sobre estas propiedades ya que es una función de la conductividad térmica de los constituyentes, el nivel de carga de partículas, la forma y tamaño de las partículas, la dispersión de partículas y la resistencia térmica interfacial. También una distribución en el tamaño de las partículas puede ayudar a mejorar esta propiedad[31]. Kemole et al. [32] reportaron un aumento en la conductividad térmica en un compuesto de hule de silicón con Nitruro de boro (BN) con una alta relación de tamaños en comparación con tamaños pequeños de dichas partículas, las cuales presentaron mejores propiedades mecánicas.

## Conductividad eléctrica

La conductividad de un material está relacionada con su estructura atómica o molecular. Los electrones de un átomo existen en diferentes estados energéticos alrededor del núcleo. Consideraciones de mecánica cuántica permiten sólo cierto número de electrones en una órbita radial dada, que a su vez forma una capa. Si una órbita está completa, electrones adicionales no pueden entrar a esa capa o tener energía asociada con ese nivel. La última capa contiene los electrones de valencia, donde sus órbitas usualmente no están llenas y son las responsables de la unión química. Cuando dos átomos se unen uno con el otro, sus electrones se traslapan en funciones de onda formando orbitales moleculares y los niveles de energía de estos electrones traslapados, se distribuyen en bandas de valencia y bandas de conducción. Estas bandas están separadas por una brecha energética o banda de energía prohibida que a su vez determina la conductividad del material (fig. 4). En materiales altamente conductivos (metales) la banda de valencia no está llena y traslapan a la banda de conducción. Bajo estas condiciones, la adición de poca energía externa, permite el paso de algunos electrones de valencia hacia la banda de conducción, donde están libres para moverse (11). Para materiales menos conductores, por ejemplo, el grafito, la banda de valencia está llena, pero la banda de la energía prohibida es tan pequeña que los electrones pueden brincarla fácilmente. A este tipo de materiales se les denomina semiconductores (31). Cuando la banda de valencia está llena y la banda de energía prohibida es muy grande, no puede brincarse fácilmente, siendo estos materiales los aislantes.

Figura 4 Bandas de conducción eléctrica:



La adición de un conductor o un semiconductor a una aislante afecta las propiedades eléctricas del material compuesto de acuerdo a la concentración de la carga y a la proximidad

de las partículas conductoras. Esto crea tres situaciones: que no exista contacto entre las partículas, que estén próximas o que exista contacto físico entre ellas cuando las partículas se encuentran aisladas unas de otras, la conductividad del material compuesto cambia ligeramente y continúa siendo aislante, aunque sus propiedades dieléctricas pueden cambiar significativamente.

Para medir esta propiedad se mide por medio de electrodos la resistividad de este flujo eléctrico dependiendo de la posición de los electrodos, la corriente puede desarrollarse principalmente en volumen o sobre superficie del espécimen. Sin embargo, en cada caso, ambas contribuciones están presentes en mayor o menor medida. Donde el equipo utilizado las calcula en base a las siguientes ecuaciones[33]:

**Resistividad superficial** Sobre la probeta se aplican dos electrodos paralelos de pintura plateada, utilizando una máscara adhesiva. Las mediciones se realizan a 23°C y 50% RH. Se mide la resistencia eléctrica (Ohm) desarrollada entre los electrodos. La Resistividad de la Superficie (SR) se calcula tomando en cuenta la geometría de los electrodos, conforme a la Ecuación 1.

Ecuación 1:

$$SR = \frac{R \cdot L}{g}$$

Donde

SR: Resistividad de superficie de superficie ( Ohm/ Sq)

R: resistencia del material al flujo de carga (Ohm)

L: Longitud del electrodo (cm)

G: Distancia entre los electrodos (cm)

**Resistividad volumétrica** midiéndose resistencia eléctrica (Ohm) desarrollada entre los dos electrodos. La Resistividad de Volumen (VR) calculada tomando en cuenta la geometría de los electrodos, de acuerdo con la Ecuación 2.:

Ecuación 2:

$$VR = \frac{R \cdot S}{g}$$

VR: Resistividad volumétrica (ohm/cm)

R: Resistencia del material al flujo de carga (Ohm)

S: Superficie del electrodo  $S=w \cdot t$  Donde w es el ancho y t el espesor

G: Distancia entre los electrodos

Dependiendo de la posición de los electrodos, la corriente puede desarrollarse principalmente en volumen o sobre superficie del espécimen. Sin embargo, en cada caso, ambas contribuciones están presentes en mayor o menor medida.

### **Constante dieléctrica:**

La constante dieléctrica se utiliza para determinar la capacidad de un aislante para almacenar energía eléctrica. En estas condiciones, un objeto de un peso y una medida específicos puede contener una carga eléctrica, así como mayores cantidades de carga, durante períodos de tiempo más prolongados. Capacidades de alto valor se encuentran entre los materiales que se benefician de tener constantes dieléctricas altas. La constante dieléctrica es la relación de la capacitancia inducida por dos placas metálicas con un aislante entre ellas a la capacitancia de las mismas placas con aire o vacío entre ellas.

El aire seco es un ejemplo de una sustancia con una constante dieléctrica baja que, sin embargo, produce una sustancia dieléctrica ideal para los condensadores que utilizan los transmisores de radiofrecuencias totalmente potentes. En el caso de que el dieléctrico conduzca una carga eléctrica y luego comience a descomponerse, la condición es solo temporal. Una vez que el campo extremo de la energía eléctrica se desploma, el aire vuelve a su nivel dieléctrico regular. Otras sustancias podrían incurrir en daños duraderos en tales condiciones. Los ejemplos incluyen vidrio y polietileno.

### **Propiedades antimicrobianas**

Las superficies con características antimicrobianas deben, por tanto, evitar la fijación de los microorganismos en su superficie (efecto bacteriostático) y en caso de que esto ocurra, eliminarlos (efecto bactericida). Su funcionamiento dependerá de diversos factores: tipo de sustrato que queramos utilizar, concentración del principio activo en el sustrato, tipo de microorganismo que queramos combatir, tipo de luz existente, temperatura ambiente, humedad ambiente, pH y oxígeno. Características que deben cumplir el compuesto a desarrollar para que pueda cumplir su función.

Gracias a los rápidos avances en la síntesis del grafeno y sus derivados, se han realizado numerosas investigaciones en muchos campos de la ciencia, tales como los dispositivos electrónicos, la aeronáutica, la industria textil, la industria alimentaria, el deporte, etc. Además de todas estas increíbles cualidades, el grafeno es un material biocompatible y no permite el crecimiento de bacterias en su superficie, por lo que se convierte en un material con un importante potencial de desarrollo en las superficies arquitectónicas sensibles a las infecciones, con el empleo antimicrobiana de la nanotecnología, nos enfrentamos al problema con otra perspectiva, ya que combaten a los microorganismos desde distintos frentes, físico y químico, haciendo su implantación en el medio casi imposible.

### **Cargas híbridas**

La combinación de diferentes cargas térmicamente conductoras (cargas híbridas) es otra de las estrategias utilizadas para elevar la conductividad térmica en los polímeros creando compuestos con mejores propiedades. El objetivo de utilizar un sistema de cargas híbridas, formado por dos o más cargas simples, es mejorar la red conductora formada en el compuesto o nanocompuesto y con ello facilitar la conducción térmica en el material. Dentro de la red conductora formada puede darse la formación de puentes entre las cargas que conforman el sistema y con ello crear una gran red térmicamente conductora ya que se maximiza también la densidad de empaquetamiento de las cargas. Otra gran ventaja de estos sistemas es que puede ayudar a reducir significativamente el contenido total de carga adicionada al polímero, lo que conlleva a no alterar de forma significativa la viscosidad del compuesto [28].



Un sistema de cargas híbridas puede estar conformado por cargas del mismo tipo, pero de diferente tamaño o forma, por ejemplo, Yung, K., y Liem H., incorporaron la combinación de hBN (nitruro de boro hexagonal) de  $0.4\ \mu\text{m}$  con cBN (nitruro de boro cúbico) de  $0.2\ \mu\text{m}$  a una matriz polimérica epóxica con el objetivo de mejorar la formación de la red conductora. Los autores reportan una mejora de  $k$  de 217% comparado con el compuesto que contiene la misma concentración de hBN simple [34]. En otro trabajo desarrollado por Yu, A., y col., se adicionó un sistema de cargas híbridas conformado por partículas de carbono con diferente estructura (GNPs y CNTs) a una matriz polimérica epóxica. Los autores comentan que la mejora de  $k$  de los compuestos epóxicos fue debido al efecto sinérgico que se logró con la combinación de las cargas simples. Ellos postulan que el sinergismo se origina debido a la formación de puentes entre las GNPs de forma plana y la flexibilidad de los CNTs, lo que lleva a reducir la resistencia interfacial térmica a lo largo de la red formada entre estas dos estructuras[35]. En un sistema de cargas híbridas además del tipo de cargas que lo conforman, es importante la concentración en la que se encuentra cada una, de tal forma que siempre hay una adecuada relación de concentración entre las diferentes cargas con la que se obtiene la mejor conductividad térmica del compuesto. Sin embargo, aún es necesario realizar más estudios donde se involucre tanto la relación de concentración entre las cargas, como la geometría de las mismas[21].

## **Hipótesis**

Se espera que el uso de un líquido iónico permita una mejor dispersión de las partículas grafeno/cobre en una matriz de silicón y favorezca las propiedades térmicas, eléctricas y antimicrobianas para su uso en recubrimientos de dispositivos para uso médico.

## Objetivos

Estudiar el efecto de la dispersión de nanoláminas híbridas de grafeno/cobre en una matriz de silicón, analizando el efecto del uso de un líquido iónico sobre su dispersión y su efecto final sobre las propiedades de conductividad térmica, eléctrica y antimicrobianas del nanocompuesto.

### Objetivos o Metas particulares

- Obtención y caracterización del sistema de cargas híbridas GNPs-Cu mediante síntesis mecano-química.
- Establecer temperatura y tiempo de curado mediante un análisis reológico en el RPA (*Rubber Process Analyzery*)
- Elucidar el posible mecanismo de conducción térmica y eléctrica.
- Determinar las propiedades antimicrobianas con respecto a *E. coli* y *S. aureus*.

## Parte experimental

En el siguiente capítulo se desarrolla las características de los materiales utilizados en el trabajo. Después se describe la metodología seguida para obtener los nanocompuestos de silicón las cuales se dividen en dos partes. En la primera parte se describe la metodología para obtener las cargas híbridas a utilizar seguido por la elaboración de los compuestos poliméricos que se realizaron con las nanopartículas obtenidas. Por último, se describe las diferentes técnicas que se requieren para su caracterización y análisis de sus propiedades térmicas, eléctricas y antimicrobianas.

### Esquema de metodología experimental

- 1- Obtención y caracterización de las materias primas: resinas de silicón grado médico, líquido iónico (HMIMPF<sub>6</sub>), Grafeno, partículas de cobre, etc, Por medio de DSC y DMA.
- 2- Se utilizaron nanoláminas de grafeno (GNPs) y partículas de cobre (Cu), adquiridas de forma comercial, los cuales fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y espectroscopia Raman
- 3- Para la obtención de cargas híbridas se contempla someter ambas nanopartículas a un proceso de molienda de alta energía en etilenglicol.
- 4- Para la preparación de la matriz de silicón se mezclará la parte que contiene grupos vinílicos y el catalizador (Parte A) con la parte que contiene los hidrosilanos (parte B) en una realacion 1:1.
- 5- Se Dispersaron las cargas híbridas en la parte B mediante un proceso de extrusión (utilizando un equipo micro-compounder Xplore MC15). La cual se le añadirá a la parte A y se curará en una estufa.
- 6- Las condiciones de curado se determinarán por medio de un estudio reológico en el RPA.
- 7- Se modificará la concentración de nanopartículas en el sistema. Además, la interacción entre las GNPs y el Cu será estudiada mediante TEM, y Raman.

- 8- Una vez obtenidos los nanocompuestos silicón/GNPs-Cu, se evaluará su conductividad térmica y eléctrica

### Materias Primas y Caracterización de los materiales

Reactivo	Característica	Formula	Marca comercial
hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIMPF <sub>6</sub> )	Líquido iónico C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P PM: 312.24	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P	Sigma-Aldrich
Hule de silicón			Smooth-on, Inc
Nano partículas de cobre	diámetro de 35 nm		Nanostructured & Amorphous materials, Inc.
grafeno grado 4	<4 nm de espesor, 400-500 nm extensión lateral		Cheap Tubes Inc

Los reactivos como el etilenglicol y el metanol se obtuvieron de las compañías J.T. Baker y Sigma Aldrich, respectivamente.

### Parte I: Caracterización de las materias primas y preparación de las cargas híbridas

Difracción de rayos-X (XRD) y Raman

Para determinar el estado inicial de las materias primas se realizaron análisis de difracción de rayos-X en un equipo rigaku última IV usando un emisor CuK $\alpha$  operado a 40

kV, por el modo D/teX, con un aumento de 0.2 y velocidad de escaneo de 10. En el análisis Raman se utilizó microscopio Raman confocal marca HORIBA equipado con un detector CCD; los espectros se tomaron en un rango de 100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con un láser de 532 nm; se obtuvieron en promedio 3 espectros por muestra, cada uno con un tiempo de adquisición de 60 seg.

A continuación, se realizó la unión física de las dos nanopartículas de cobre y GNPs. Se utilizó el método de molienda de alta energía, y los tiempos son determinados por estudios realizados en el grupo de trabajo. Para la obtención de cargas híbridas se procedió someter ambas nanopartículas a un proceso de molienda de alta energía en etilenglicol. Las cuales se realizaron en molienda húmeda.

**Molienda en húmedo:** Se colocaron en el vaso de teflón con 15 bolas de molienda, las GNPs, las partículas metálicas (30 %-50% en peso de cobre en relación a las GNPs y 50%-50% en peso de cobre en relación a las GNPs) y 2 mL de etilenglicol. Posteriormente el vaso fue sellado y llevado al molino durante 3 y 5 h. Concluido el tiempo de molienda se aplicaron lavados con metanol de forma que se eliminó el etilenglicol, separándolos con centrifugado, finalmente se colocó a 80 °C por 24 h para la eliminación completa del metanol.

Los dos tipos de cargas híbridas obtenidas fueron caracterizadas también por difracción de rayos-x como sus materias primas y además se les realizó un estudio con el microscopio electrónico para poder ver las interacciones entre las nanopartículas.

#### Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión fueron tomadas en un equipo FEI Titan 80-300ST. Las nanopartículas fueron dispersadas en metanol en un baño de ultrasonido por un periodo 30 minutos y luego depositadas sobre rejillas de cobre recubiertas con silicio (Lacey silica). Posteriormente se realizaron análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para realizar un análisis elemental.

## **Parte II: Preparación de las siliconas con diferentes proporciones de cargas híbridas**

Determinación del tiempo de dispersión de las cargas por medio de un análisis de viscosidad a diferentes tiempos de mezclado:

Con el método de mezclado utilizado se fabricaron nanocompuestos de silicón y grafeno con concentraciones de 7% y se realizaron pruebas de viscosidad a diferentes tiempos de dispersión fueron analizadas en un reómetro rotatorio modelo MCR-50 marca Anton Paar usando una configuración de cono-plato, a temperatura ambiente. Con un rango de velocidad de corte de 0,1-80 1/s.

*Dispersión de las cargas híbridas en la matriz de silicón:* una vez obtenidas las cargas híbridas se adicionaron a la matriz de silicón en diferentes concentraciones. La mezcla obtenida fue alimentada a un mezclador cónico doble husillo (micro compounder; MC) con capacidad de 15 cm<sup>3</sup> (MC 15), marca Xplore, donde se llevó a cabo la dispersión de las cargas híbridas en el DGEBA. El MC 15 fue operado en modo contra-rotatorio a 25°C y 100 rpm durante 1 hora. Las concentraciones de las cargas híbridas en el silicón fueron 3% y 7% en peso.

Determinación del tiempo de curado:

En primer lugar, se estableció por medio del Rubber process analyzer (RPA) el tiempo de curado necesario para el entrecruzamiento de los nanocompuestos. se mezclaron con la base polimérica en un mezclador de silicones (Renfert twister venturi mixxer), a 300 Rpm con un vacío de 100 mbar y el tiempo de duración de mezclado fue 9 minutos.

Tiempo de entrecruzamiento:

Para determinar un tiempo de entrecruzamiento de los nanocompuestos los cuales fueron llevados a un equipo rubber process analyzer (RPA) elite y se realizaron pruebas a 2<sup>o</sup> de deformación con un rango de torque de 0-200 dNm y una frecuencia de 1.667 Hz. La temperatura de la prueba fue de 50<sup>o</sup>C. Con estos parámetros establecidos se procedió a preparar los nanocompuestos para el estudio de sus propiedades.

### **Parte III: Estudio de propiedades térmica y eléctrica del material**

#### **Propiedades térmicas**

La estabilidad térmica se realizó un estudio de degradación térmica por medio TA Instruments modelo TGA Q500 disponibles en CIQA. De los materiales producidos y ver el aporte en las diferentes propiedades. Tal es el caso de sus propiedades térmicas. la conductividad térmica se determinó mediante mDSC (*calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura*) se utilizó un equipo DSC Q200 marca TA Instruments; el análisis se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM-1952-11[36], por lo que las muestras fueron moldeadas en base a las especificaciones de la norma.

#### **Propiedades eléctricas**

Las pruebas de resistividad eléctrica tanto volumétrica como superficial se realizaron de acuerdo con el Método de Prueba de Cabot (CMT) E042 con base en la Norma IEC167[33].

Por otro lado, la determinación de la constante dieléctrica se determinó por medio del cálculo de la capacitancia a diferentes frecuencias según la norma.

#### **Propiedades antimicrobianas:**

##### **Determinación de la actividad antimicrobiana**

Para la evaluación de la actividad antimicrobiana de las muestras de películas plásticas, se utilizó el método estándar normalizado conocido como método por contacto. Para ello, bajo condiciones asépticas, las piezas de película plástica de 2 x 2 cm se inocularon con cultivos de microorganismos de importancia clínica para enseguida someter a una etapa de incubación durante el periodo de tiempo establecido en la norma Industrial Japonesa Estándar Z 2801 Al concluir el tiempo de exposición, la actividad antimicrobiana se determinó con base al porcentaje de inhibición del microorganismo a diferentes tiempos de incubación. 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). Se utilizó como microorganismo de importancia clínica cepas de la bacteria *Escherichia coli* ATCC-25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC-29313 . Los experimentos fueron realizados por el grupo de trabajo del Laboratorio de Microbiología de Centro de investigación de química aplicada CIQA.



## Resultados y discusión

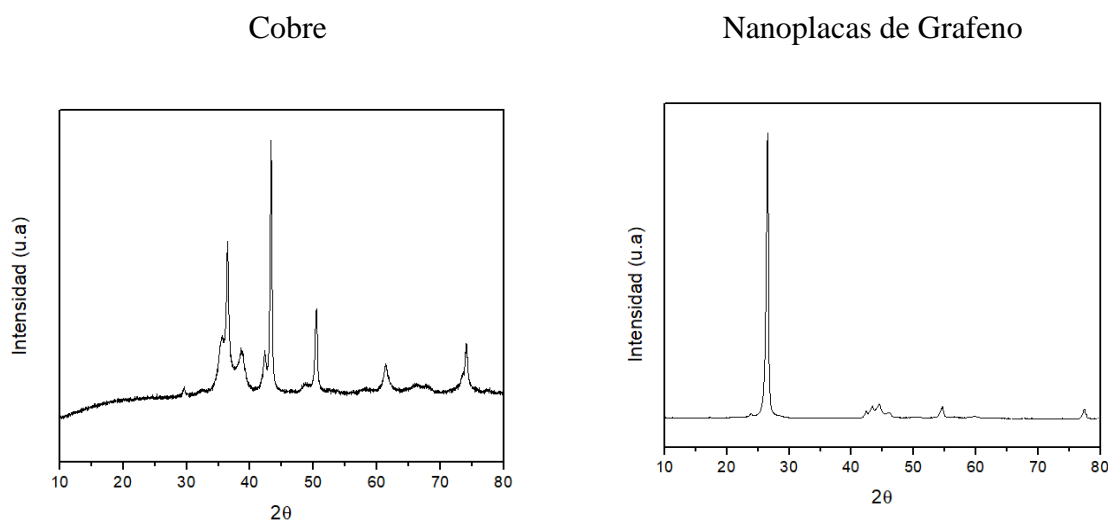
Caracterización de las nanopartículas de Cobre y nanoláminas de grafeno:

### Difracción de rayos-x

En la figura 6 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las nanolaminas de grafeno donde se pudo encontrar un pico característico de dicho material en un ángulo de difracción  $2\theta$  de  $25^\circ$  el cual corresponde a la reflexión d002 del grafeno [37]. También se le realizaron estudios de Raman en el siguiente apartado para tener una mejor caracterización de las nanoláminas de grafeno.

En el caso del cobre se esperaban picos de difracción en los ángulos de  $43^\circ$ ,  $50^\circ$  y  $74^\circ$  los cuales corresponden a los esperados en el caso de cobre elemental aunque también se encontró un patrón de difracción correspondiente al óxido de cobre en  $35^\circ$  siendo menor la intensidad que el de  $43^\circ$  del cobre [38]. Esto se puede atribuir a una capa de óxido sobre las nanopartículas de cobre, ya que el cobre es extremadamente sensible al aire, y las fases de óxido de cobre son las más estables termodinámicamente. Por lo tanto, la formación de una capa de óxido en la superficie de las nanopartículas de cobre es inevitable[39].

Por lo que, se tienen las características iniciales de los materiales que se utilizaran por realizar las nanopartículas híbridas y con ellas los nanocompuestos de silicón.



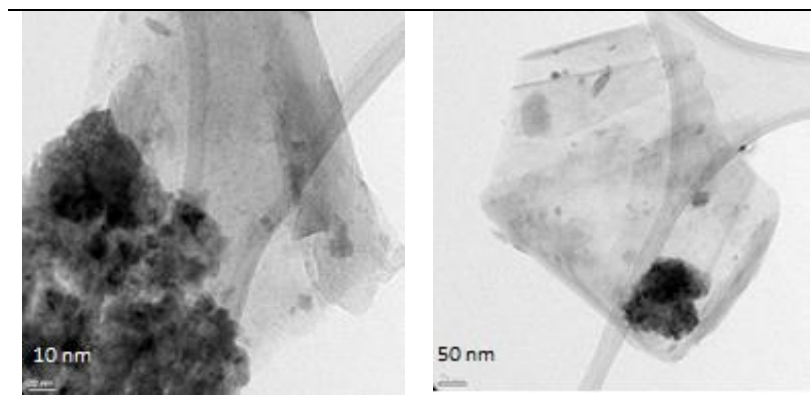
**Figura 6:** DRX de los reactivos utilizados

A continuación, se procedió a determinar el mejor tiempo de molienda húmeda:

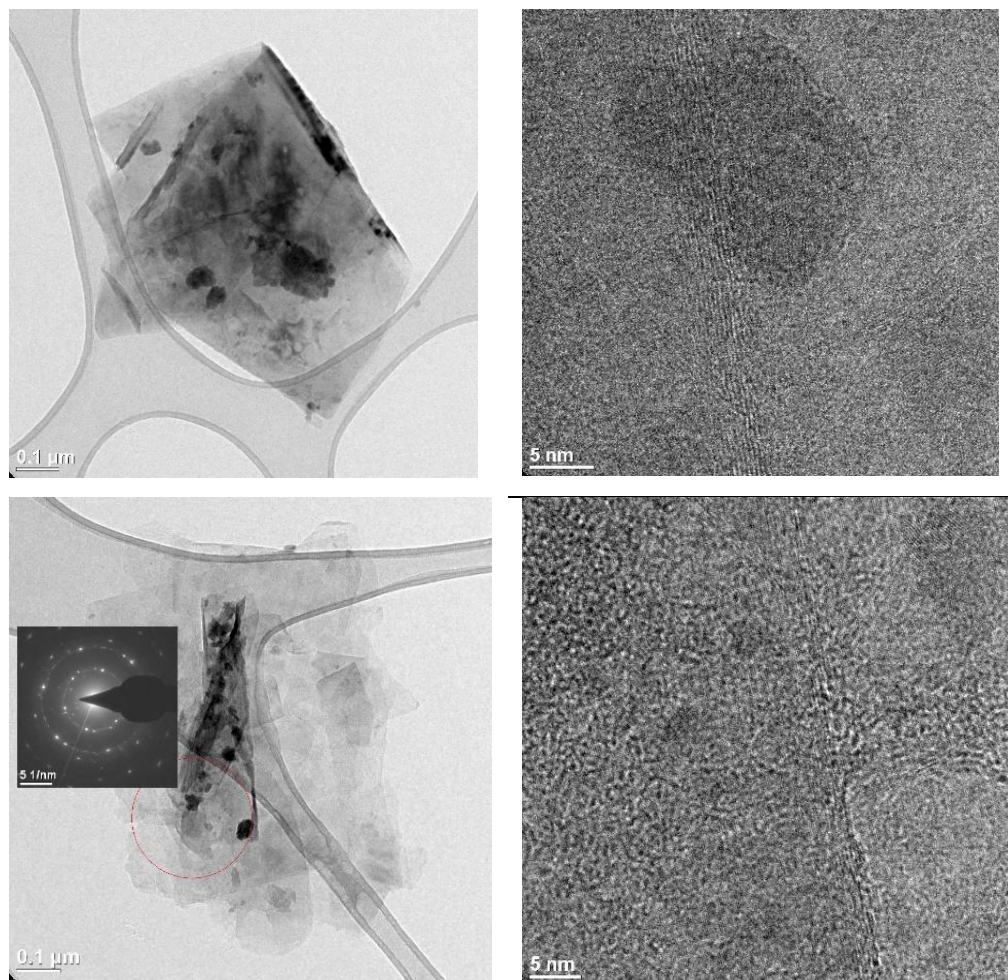
Para determinar los tiempos de procesamiento de las nanopartículas en molino de alta energía entre 3h y 5 h se les realizaron un estudio en el TEM y difracción de rayos-X. De forma que a continuación se muestran las micrografías obtenidas en el TEM en los dos tiempos de mezclados.

### **Micrografías de las nanopartículas a diferentes tiempos de molienda**

En las micrografías se pueden observar dos tipos de nanopartículas unidas, pero acumulada en una sola región. Se descartó este tiempo de mezclado en el molino de alta energía. Se buscaba una unión entre las nanopartículas y también una buena distribución del Cu sobre la superficie de nano placas de grafeno [26].

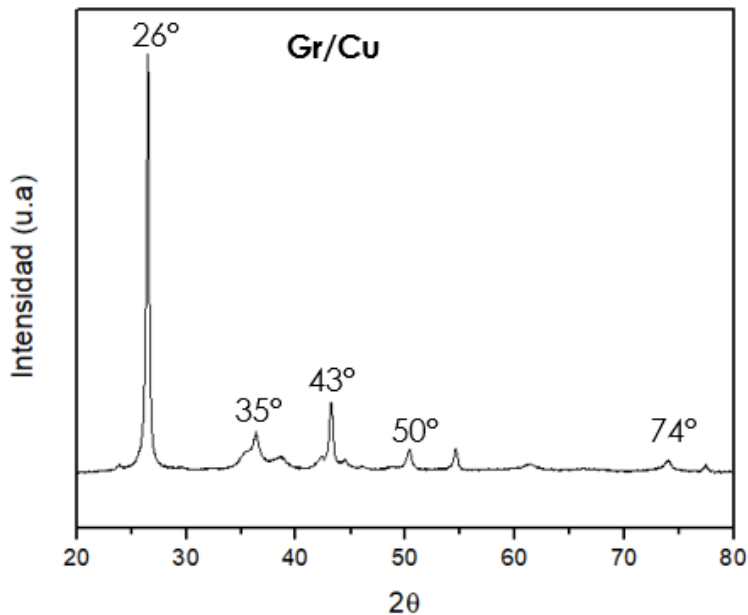


**Figura 7:** Micrografías de TEM con un proceso de molienda de 3 h



**Figura 8:** Micrografía de TEM con un proceso de molienda de 5h:

Se aprecia que con un tiempo de procesado en el molino de alta energía de 5 horas se favorece una mejor distribución del Cu sobre la superficie del grafeno, tal como se observa en las imágenes de la Figura 8. Donde se encuentran tamaños de partículas para el cobre de hasta 30 nm sobre las placas de grafeno de entre 300-400 nm. De esta manera, al tener las características buscadas se eligió un tiempo de 5 horas de molienda para realizar las nanopartículas híbridas.



**Figura 9:** Difracción de rayos X de las nanopartículas procesadas a 5 h

De las nanopartículas procesadas se ve el patrón característico del grafeno con un pico de difracción  $2\theta$  definido en  $20^\circ$  y también los patrones de cobre que están reportados en 43, 50 y  $74^\circ$ . Por lo que se tienen ambos patrones presentes en las muestras preparadas, tanto del grafeno como del cobre.

Raman de las nanopartículas y del proceso de molienda húmeda:

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para analizar materiales grafíticos, especialmente cuando se trata de caracterización estructural (particularmente defectos y relación orden/desorden). Por lo que se realizó dicho análisis a las nanopartículas originales y también a la unión de las misma a diferentes tiempos de proceso tanto a 3h como a 5h. En la Figura 3 se muestran los espectros iniciales de las nanopartículas antes del proceso de molienda húmeda y después de 3 y 5 horas de molienda. Donde se destaca la aparición de las bandas características de cada una de las nanopartículas: a los 400 del cobre, alrededor de 150 la banda D y 1600 la banda G de grafeno.

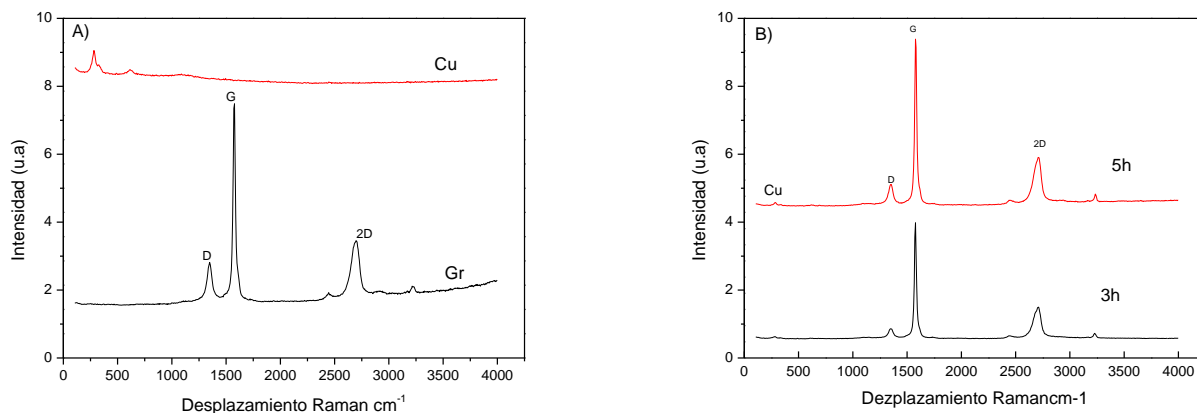
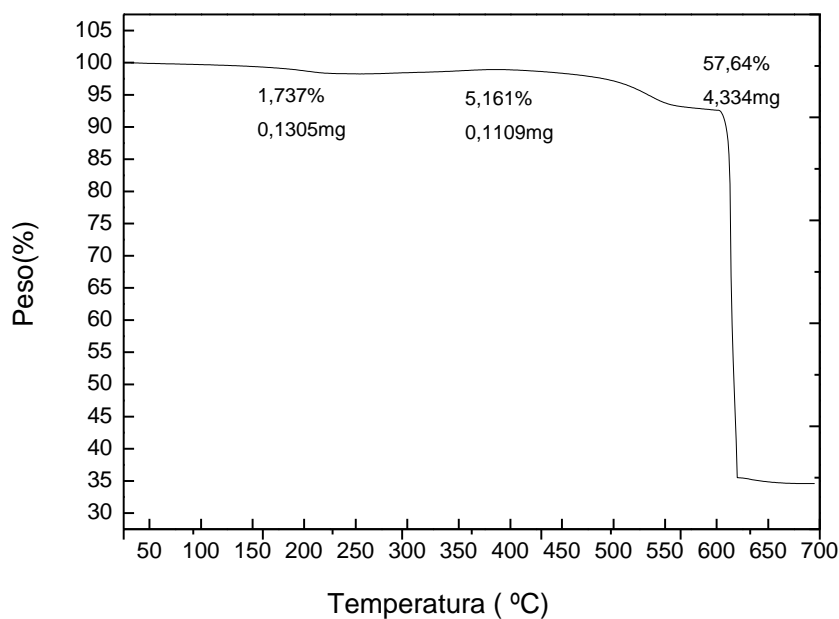


Figura 10: Espectro Raman para las GNPs sometidas a molienda. A) nanopartículas antes del proceso de molienda. B) Nanaoparticulas con 5horas y 3 horas de proceso de molienda.

El parámetro comúnmente utilizado para referirse al daño estructural es la relación de la intensidad de la banda D con respecto a la intensidad de la banda G ( $I_D/I_G$ ). Se considera que entre mayor sea su valor mayor será el daño estructural en la muestra. Como se muestra en la tabla 2 el proceso de molienda genero un incrementó de 0.12 a 0.15 el cual es producto al daño estructural de las nanoplacas de grafeno, aunque en comparación a valores reportados puede llegar a 0.4 [26].

Tabla 2: valores  $I_D/I_G$  de los diferentes tiempos de molienda

Muestras	banda D	banda G	$I_D/I_G$
Mh 0 h	485.6	2120	0.22
Mh 3h	403.6	3680	0.12
Mh 5 h	811.8	5309	0.15



**Figura 11:** Análisis termogravimétrico de las nanopartículas híbridas de Grafeno con cobre

Se observó una pérdida de 1,7% alrededor de 197 °C de etilenglicol restantes del proceso de molienda. Por otro lado, permanece estable hasta los 500 °C donde puede iniciar a desprender parte de los precursores utilizados para la síntesis de las nanopartículas de cobre[38].

Con las caracterizaciones anteriores se determinó como adecuado un proceso de molienda de 5 h entre las nano placas de grafeno y el óxido de cobre. En trabajos previos de molienda de alta energía se obtuvieron exitosamente partículas nanocristalinas de ferritas de bismuto (BFO) con estructura tipo perovskita después de 4.5 horas de molienda [40] con tiempos parecidos a los que se establecieron en este trabajo. También hay que considerar que para preparar las muestras para realizar el TEM se debió realizar por 30 min dispersión en ultrasonido para preparar las rejillas y es un factor a considerar para el decorado del grafeno con el cobre[26].

### **Dispersión de las nanopartículas en la matriz de silicón:**

Para determinar si las condiciones de mezclado son las adecuadas se realizó un estudio de viscosimetría del silicón con una concentración de 5 % de nanoplacas de Grafeno. De esta manera se obtuvieron las condiciones óptimas de tiempo de mezclado en el extrusor las cuales tendrán una mayor viscosidad cuando tengan una mejor dispersión de las nanopartículas [41].

Tabla 2: Viscosidades de los diferentes tiempos de mezclado en el extrusor Xplore:

Productos	Viscosidad a 1 h
Silicon	3.00 [Pa.s]
30 min Si+Gr 5%	7.85 [Pa.s]
1h Si+Gr 5%	7.98 [Pa.s]

Se tiene un aumento en la viscosidad al tener un tiempo de mezclado de 1 h. Aunque no es aumento tan significativo se prefirió mantener este tiempo de mezclado para garantizar que se alcance una buena dispersión de las nanopartículas en la resina de silicón aunque un mayor tiempo de procesado también puede afectar la morfología de las nanopartículas. Con ello se establecieron las siguientes condiciones de mezclado.

Tabla 3: Condiciones de mezclado establecidas[42]:

Temperatura	Ambiente
Rpm	100
Tiempo	1h

### **Entrecruzamiento del hule de silicón con nanopartículas de Grafeno/cobre incorporadas al agente entrecruzante (parte B)**

La curva de análisis del proceso de entrecruzamiento se realizó a una temperatura de 50°C de esta forma poder determinar cuánto tiempo se requiere para que el polímero se





nanopartículas en el material. De esta forma se tomó un tiempo de 9 minutos de dispersión en el mezclador de silicón con la garantía que a esta temperatura no se encuentra entrecruzado el polímero y puede ser dispersado.

Con los parámetros antes descritos se prepararon muestras con concentraciones de 3% y 7% en peso de nanopartículas híbridas con las dos concentraciones de grafeno/cobre preparadas.

#### **Determinación de conductividad térmica:**

Para determinar sus propiedades de conductividad térmica se prepararon con las condiciones descritas en el apartado anterior cumpliendo con los parámetros de la norma ASTM E 1952-11.

Ecuación: 1 conductividad térmica observada

$$\lambda = \frac{8 L C^2}{C_p m d^2 P}$$

Donde:

$\lambda$ : Conductividad térmica observada [w/K.mm]

L: Longitud de la muestra [mm]

C: Capacidad calorífica aparente [mJ/g.K]

$C_p$ : Capacidad calorífica específica [J/g.K]

m: Masa de la muestra [mg]

d: Diámetro de la muestra [mm]

p: Periodo [s]

Tabla 4: Conductividad térmica

Variables	3%-50-50	3%-70-30	7%-50-50	7%-70-30
L=	7.21	4.02	7.75	7.39
C=	30	40.1	40.2	53
Cp=	0.814	0.472	0.402	0.507
m=	101.6	127.3	171	236.6
d=	5.88	5.69	6.1	5.95
P=	40	40	40	40
Lambda[W/m.K]=	0.45	0.66	0.98	0.98

Se observó que a una concentración de 7% hay una menor diferencia entre la conductividad térmica de ambas nanopartículas. Este parecido puede ser explicado al suponer que se tiene la suficiente concentración para formar un puente conductor. De esta forma no se ven afectados por la cantidad de cobre depositados sobre la superficie de grafeno. Por otro lado, en la concentración de 3% se tienen valores diferentes entre las nanopartículas de 50/50 y 70/30 respectivamente[21].

Se podría decir que a una concentración de 3% de nanopartículas aún no se han formado canales de conducción. Es posible que la conductividad térmica se da por otro mecanismo, el cual, se ve afectado por la mayor cantidad de cobre sobre la superficie de Grafeno[44].

Los valores obtenidos pueden ser explicados según la ecuación de Nielsens donde la conductividad térmica de los compuestos es insensible a la conductividad térmica intrínseca de las nanopartículas cuando este valor es 100 veces superior a la matriz polimérica. Como es el caso de un compuesto de resina epóxica con diamante, el cual tiene una conducción térmica muy alta pero su desempeño fue comparable con nitrato de aluminio resina epóxica con composiciones similares[31]. Por otro lado, Wang y col. reportaron un incremento de 4 veces el valor de la conductividad térmica de resina epóxica con óxido de grafeno.

Un efecto a considerar en nuestro sistema de estudio es la diferencia en forma y tamaño de las dos nanopartículas utilizadas en el sistema. Barkuola y col.[45] mostró que el caucho de silicona compuesto con partículas de nitrato de boro más grandes exhibió una conductividad térmica más alta en comparación con partículas más pequeñas al nivel de carga constante de relleno. El uso de tamaño grande y pequeño de las partículas de nitrato de boro

en caucho de silicona dieron como resultado una mejor conductividad térmica. Este comportamiento se atribuyó a la alta densidad de empaquetamiento y facilidad de formación de vías conductoras. En un estudio realizado por Sim y col. [32] los fillers del tamaño de la micra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZnO}$  tienen un efecto sobre la conductividad térmica del caucho de silicona. Se concluyó que la conductividad térmica de los compuestos aumenta a medida que aumenta el contenido de rellenos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZnO}$ . Además, se encontró que la composición de filler fija con  $\text{ZnO}$  el silicón mostró un mejor rendimiento térmico en comparación con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el caucho de silicona debido a su mayor conductividad térmica intrínsecas. Al igual que en nuestro sistema a una concentración de 7 % pueden generarse esta red conductora por lo que se presenta una constante más alta que a 3 % sin presentar mucha diferencia entre las nanopartículas con diferentes composiciones de cobre.

## Resistividad Eléctrica

### Resistividad:

Al realizar los experimentos según la Norma IEC167 se determinaron los valores para las diferentes mezclas de silicón que se muestran en la tabla 2. Se puede destacar que el que tiene menor resistividad fue la mezcla de silicón con 3% de nanopartículas y la de mayor valor fue la del 7%. Por otro lado, se observa que los valores de resistividad para el silicón de referencia son superiores a lo esperado con valores de  $1,1 \times 10^{14}$  y  $1 \times 10^{16} [\Omega \cdot \text{sq}]$  para la resistividad superficial y volumétrica ya que se esperaba que fuera el material con mayor resistividad debido a que solo posee resto de catalizador, en nuestro caso platino, que puedan mejorar dicha propiedad [46]. Se esperaba que con mayor cantidad de carga mejoraría la conductividad eléctrica, es decir, disminuir la resistividad debido a los puentes que se generarían. Se puede suponer que hay un punto de percolación entre el 3% y 7%. En el artículo de Zhao, 2014 las nanopartículas tienen diferentes geometrías y presentaron un efecto sinérgico entre ellos disminuyendo el punto de percolación a 0.94%Vol donde las nanopartículas de diferentes morfologías crearon un efecto sinérgico en la resistividad del material[47].

Tabla 2 Resistividades volumétricas y superficial:

<b>Material</b>	<b>Resistividad volumétrica (<math>\Omega \cdot \text{cm}</math>)</b>	<b>Resistividad Superficial (<math>\Omega \cdot \text{sq}</math>)</b>
Silicón 3% (70%Gr/30%Cu)	$6.50 \times 10^{13}$	$6.00 \times 10^{15}$
Silicón 3% (50%Gr/50%Cu)	$6.30 \times 10^{13}$	$2.50 \times 10^{15}$
Silicón 7% (70%Gr/30%Cu)	$1.70 \times 10^{15}$	$1.20 \times 10^{15}$
Silicón 7% (50%Gr/50%Cu)	$1.40 \times 10^{15}$	$3.00 \times 10^{16}$
Silicón 7% (70%Gr/30%Cu)+Líquido iónico	$1.50 \times 10^{14}$	$1.00 \times 10^{16}$
Silicón 7% (50%Gr/50%Cu)+Líquido ionico }	$1.00 \times 10^{14}$	$1.20 \times 10^{16}$
Silicón	$1.01 \times 10^{14}$	$1.00 \times 10^{16}$

En el caso de la resistividad superficial y la resistividad volumétrica hay una diferencia de dos órdenes de magnitud en las diferentes composiciones, pero siguen teniendo mejores propiedades la mezcla con 3% de carga de cobre y grafeno. En las cuales disminuye la resistividad eléctrica en comparación con la matriz polimérica lo cual cumple con lo esperado al agregar partículas conductoras eléctricas como nanopartículas híbridas de cobre y grafeno.

Pero en el caso de aumentar la concentración de nanopartículas híbridas a 7 % la resistividad aumenta en lugar de volverse mejor conductor. El grafeno cuenta con una alta conductividad eléctrica y se ha encontrado que en polímeros aislantes tiende a mejorar en gran medida este valor. Diversos factores han sido corroborados por resultados

experimentales que influyen la conductividad eléctrica del material compuesto. Estos factores incluyen: agregación de relleno, presencia de grupos funcionales en las láminas de grafeno, concentración, relación de aspecto de las hojas de grafeno, unión entre laminas, distribución en la matriz, arrugas y pliegues, métodos de procesamiento, etc. El grafeno prístino tiene la conductividad más alta. Sin embargo, la dificultad para producir una gran cantidad por exfoliación mecánica limita su uso. Estos factores pudieron modificar la conductividad esperada en el compuesto[48].

Esto ocurre debido a que al generarse imperfecciones en la superficie lisa del grafeno es modificada su capacidad conductiva de electrones lo que genera en estas nanopartículas tener valores tanto resistivos como conductivos según es explicado por el efecto de arrastre de coulomb que ocurre en doble capas de grafeno[49]. El grafeno tiene un arreglo hexagonal de átomos de carbono con una hibridación tipo  $sp_2$ , este tipo de hibridación conduce a una estructura trigonal plana en la que cada átomo de carbono forma un enlace covalente  $\sigma$  con otros tres átomos vecinos, el orbital  $2p_z$  remanente puede visualizarse como un par de lóbulos orientados perpendicularmente al plano, lo que origina un solapamiento lateral entre éstos, dando lugar a un estado electrónico no localizado denominado orbital  $\pi$ . El electrón que se encuentra en estos orbitales está débilmente ligado, lo que le permite saltar de orbital a orbital, tomando la forma de una distribución electrónica continua por arriba y por debajo del plano del grafeno. La gran movilidad de los electrones  $\pi$  no localizados en las direcciones paralelas al plano, es lo que determina las propiedades electrónicas de este material por lo que al hacer las modificaciones sobre la superficie del grafeno también se pueden modificar la movilidad de dichos electrones sobre la superficie del grafeno [50].

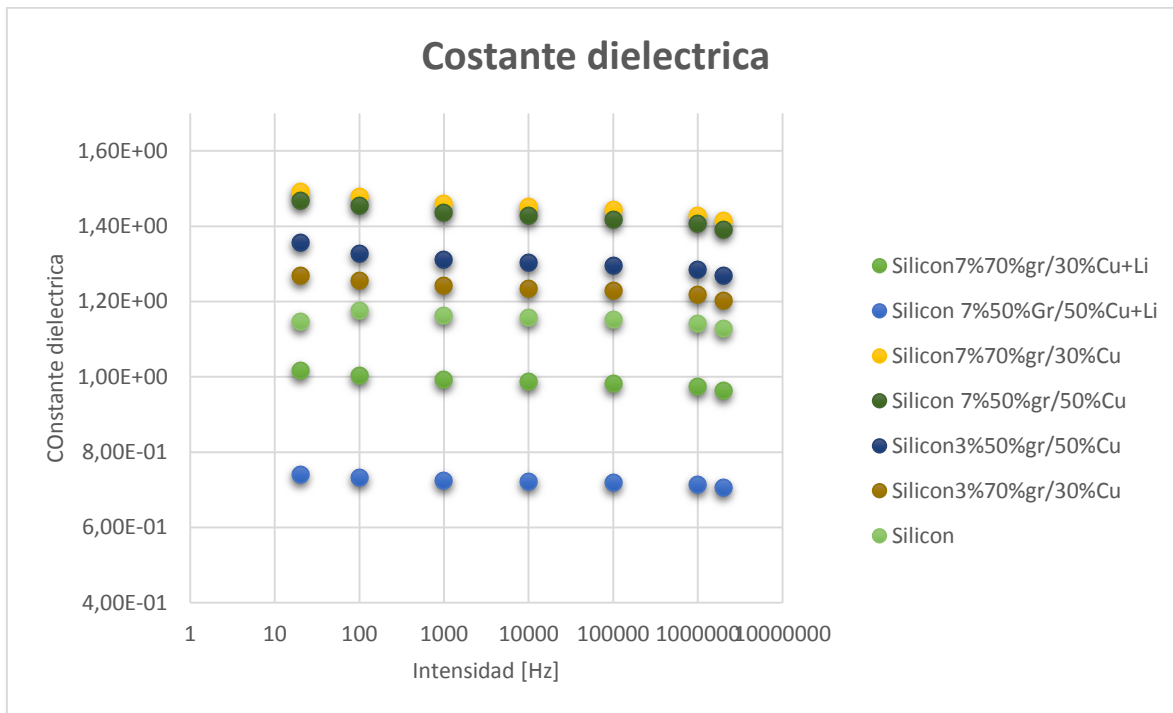
Hay un efecto contrario al esperado donde al aumentar la concentración de nanopartículas gr/cu debería aumentar la conductiva del nanocompuesto como sucede con la propiedad de conductividad térmica. Esto implica que se está favoreciendo el mecanismo de conducción térmica, el cual se lleva a cabo en el polímero por medio del fonón. Por lo tanto, las nanopartículas transmiten mejor las vibraciones a través de su estructura que el paso de electrones, lo cual descarta que se formara una red conductora que permita favorecer la conducción eléctrica. Generalmente, una buena conductividad se puede lograr al formar vías

conductoras, en los compuestos desde el punto de vista de la microestructura forman un orden estructural que permite el aumento de las propiedades [31].

Se ha utilizado polvo de cobre en resina fenólica se vuelve conductora con un 40% en peso de cobre mientras que el LDPE necesita cerca del 65% en peso. En ambos casos arriba del 50% en peso de cobre se logran disminuir hasta en 8 órdenes de magnitud la resistividad. Otros autores reportaron con polvo de cobre y aluminio se reportan resultados experimentales de resistividad eléctrica y propagación de ondas de ultrasonido en compuestos que tienen distribución de segregado. La concentración crítica donde la resistividad disminuye es de 6 y 20% en volumen para el cobre y el aluminio respectivamente. En dichos estudios se utiliza un porcentaje mucho mayor de cobre para poder obtener las características requeridas [38].

#### **Constante dieléctrica:**

La constante dieléctrica o capacidad relativa es una propiedad macroscópica de un medio dieléctrico en la cual se relaciona la capacitancia del material con respecto a la capacitancia del aire. En la actualidad se busca una baja constante dieléctrica para los aislantes requeridos en microelectrónica. Está reportado que el hule de silicón tiene un valor de constante dieléctrica de 2.98 a 3.5 según valores reportados en nuestro caso se tienen valores del silicón 1.15 [51] . Al agregar las nanopartículas la constante aumentó su valor hasta un máximo de 1.49 para 7% de nanocompuesto como es presentado a continuación en la Figura 15 los diferentes valores de constante dieléctrica en función de la intensidad.



**Figura 15:** Constante dieléctrica vs intensidad:

Los que presentan una constante dieléctrica menor son los compuestos que contienen los líquidos iónicos a pesar que tienen la misma cantidad de nanopartículas. Lo cual puede ser causado porque el líquido iónico contribuye con el movimiento de la carga a través del material aumentando de esta forma su constante. Por otro lado, hay estudios donde al unir nanotubos de carbono con el líquido iónico se forma un gel que ayuda a dispersar mejor el material en el polímero mejorando sus propiedades mecánicas finales [14].

También explicaría los resultados de resistividad eléctrica donde al agregar líquido iónico se determinaron valores muy cercanos a la matriz polimérica. Además, con el valor de constante dieléctrica menor que 1 continúa siendo un material aislante por su resistividad eléctrica pero ya no es un material dieléctrico el cual debe tener un valor mayor a 1.

Por otro lado, los compuestos que presentaron una mayor constante dieléctrica fueron los que tienen mayor cantidad de nanocompuesto, ya que las nanopartículas metálicas actúan como pequeños capacitores permitiendo acumular carga en la matriz polimérica, por lo que, al aumentar su concentración también aumenta su constante dieléctrica [52]. Por otro lado,

esta reportado un aumento en la constante dieléctrica cuando se alcanza el punto de percolación en uretano con multicapa de nanotubos de carbono. Este aumento en la constante dieléctrica podría ser un indicador de alcanzar el punto de percolación en los nanocompuestos [53].

### Ángulo de contacto:

Para poder realizar pruebas sobre la superficie del polímero es necesario estudiar su ángulo de contacto ya que nos da una idea si va a permitir tener un indicio de cuanto puede relacionarse el polímero con el medio, tal como es el caso del polietileno con el agua donde se tienen ángulos muy grandes por su poca afinidad. En nuestro caso se necesita ángulos menores de 90 grados con los cuales se puede clasificar el material como hidrofílicas. De esta manera las células epidérmicas del medio poder adherirse al polímero y crecer como son sus características. Donde se encontró un máximo valor de 86 cumpliendo con las características necesarias para realizar estudios como la toxicidad del material. De esta forma se determinaron los ángulos de contacto presentados en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Ángulos de contacto de los materiales con agua

Materiales	determinación 1	determinación 2	determinación 3	Promedio
Silicón	90	95	88	91.0
Si 7%LI 30/70	75	80	80	78.3
Si 7% LI 50/50	80	88	90	86.0
3% 50 50	84	80	85	83.0
3%70-30	80	82	85	82.3
7% 50-50	81	86	86	84.3
7% 70-30	85	88	90	87.7

Donde los ángulos de contacto tienen un máximo de 86° del nanocompuesto de silicón con mayor cantidad de nanopartícula híbrida, aunque es un ángulo suficiente para poder realizar los estudios necesarios para el polímero. Cabe destacar que los LI que no son solubles en agua tienden a adsorberla debido a la interacción tipo puente de hidrógeno que se establece entre ambas moléculas, por lo que, esto explica el menor ángulo de contacto en los compuestos con LI.



En un estudio de modificación de superficie se define al cobre como hidrofóbico con ángulos superiores a 90 grados por lo que debería aumentar el ángulo de contacto de los compuestos. Por otro lado, el grafeno tiene características anfífilas debido a las partes óxidos que pueden estar presentes en el grafeno agregándole afinidad con las moléculas de agua y reduciendo el ángulo de contacto por otro lado el grafeno como tal es hidrofóbico[48].

Se establecen que en la fuerza de unión en la interface de contacto presenta un importante factor las fuerzas físicas de atracción y adsorción o fuerzas de van der Waals. Dichas fuerzas son tanto mayores cuanto mayor sea la mojabilidad. Por lo tanto, la resistencia de la unión adhesiva depende en gran parte del ángulo de contacto.

### **Actividad antimicrobiana de los compuestos**

El estudio de la respuesta antimicrobiana ante *E. coli* se muestran en la Tabla 4 donde se comparan las diferentes películas de silicón con las nanopartículas como agentes antimicrobianos. Como se puede apreciar en la Tabla hay un notable crecimiento de las bacterias en el material de silicón de referencia, aunque este es menor al crecimiento de la muestra de control. Por otro lado, la muestra que mejor desempeño presento fue el material con nanopartículas de 50% grafeno 50% cobre con liquido iónico. Dichas muestras presentaron una considerable actividad antimicrobiana dando un valor cercano a 4.0. El cual según la norma Japonesa debe tener un valor superior a 2 para poder ser considerado antimicrobiano. Esta reportado que el líquido iónico aumenta la dispersión del grafeno, por lo tanto, se encuentra mejor distribuido sobre la muestra al igual que las nanopartículas de cobre que están decorando dichas nanopartículas permitiendo una mejor respuesta antimicrobiana. Esta reportado que el efecto antimicrobiano del Cu se basa en que las nanopartículas de cobre actúan sobre las enzimas de la membrana celular de *E. coli* afectando su función respiratoria[54]. Es así que al tener una mejor dispersión de las partículas de G/Cu inducida por el liquido iónico, se favorecería una mayor posibilidad de interacción de las partículas con las bacterias y esto, a su vez, se reflejaría en un mayor efecto antimicrobiano

**Tabla 4** Actividad Antimicrobiana *E. coli*

Material	Número de Unidades Formadoras de Colonias (CFU)	Actividad Antimicrobiana (R)
Control	$6.1 \times 10^7$	0.000
Silicón	$5.7 \times 10^7$	0.027
Si 50-50	$6.5 \times 10^7$	0.026
Si 70-30	$5.7 \times 10^7$	0.030
Si 50-50 Li	$7.9 \times 10^3$	4.010
Si 70-30 Li	$2.9 \times 10^7$	0.310

**Actividad Antimicrobiana contra *S. aureus***

Los resultados de la evaluación de la actividad Antimicrobiana para la cepa de *Staphylococcus aureus* ATCC-6538P frente a películas de silicón con nanopartículas de grafeno con cobre, se muestran en la tabla 5. Se puede apreciar que la muestra control, en el cual no se tenía muestra, se determinó un numero de  $1.1 \times 10^8$  UFC el cual fue superior a todas las muestras donde se tenían los materiales de estudio. Por lo tanto, pudieron disminuir el crecimiento de *S. Aureus*. Aunque solo el silicón con nanopartículas de grafeno y cobre con liquido iónico pude tener una respuesta antimicrobiana cercana a 5.29 valor superior al mínimo de 2 requeridos por la norma para poder ser clasificado como un material antimicrobiano. También la muestra con de silicón con 70% grafeno y 30% cobre con liquido iónico alcanzó una respuesta antimicrobiana de 1.29 muy próximo al valor mínimo de 2. Al

igual que con *E. coli* una mejor distribución del cobre sobre la superficie potencio su desempeño como agente antimicrobiano[55].

Tabla 5 Actividad Antimicrobiana contra *S. aureus*

Material	Número de Unidades Formadoras de Colonias (CFU)	Actividad Antimicrobiana (R)
Control	$1.1 \times 10^8$	0.00
Si puro	$5.2 \times 10^7$	0.32
Si 50-50	$3.4. \times 10^7$	0.50
Si 70-30	$3.4. \times 10^7$	0.25
Si 50-50 Li	569.11	5.29
Si 70-30 Li	$5.7 \times 10^6$	1.29

Aunque estos materiales de Cu/g con liquido iónico se pueden considerar como antimicrobianos según la norma en la que fueron realizados los experimentos, no logra eliminar el total de las bacterias inoculadas inicialmente en el medio. Pero si pueden evitar su crecimiento e incluso en el caso de silicón con grafeno 50% y cobre 50% con liquido iónico puede disminuir la población bacteriana inicial que fue de 12.500 UFC a un valor de 569 .11 UFC además de evitar su crecimiento.

## Conclusiones

Se logró obtener nanocompuestos de silicón con nanopartículas de g-Cu para aplicaciones en dispositivos de uso médico con buenas propiedades de conductividad térmica, resistividad y propiedades antimicrobianas.

Se definió que con un tiempo de molienda de alta energía de 5 horas entre el grafeno y el cobre se logra buena adhesión entre ambas nanopartículas y la mejor distribución del Cobre sobre las nanoplacas de grafeno. También con un tiempo de 1 hora de dispersión de las nanopartículas en la resina de silicón en el extrusor Xplore permite una buena dispersión. Se determinó que con un tiempo de 9 minutos de mezclado entre las resinas de silicón parte A (se encuentra el catalizador) y parte B (se dispersaron las nanopartículas) del producto de silicón fue el más adecuado para preparar los nanocompuestos de silicón con las diferentes composiciones.

A concentraciones de 3% de nanopartículas grafeno/cobre en silicón se tienen diferencias mayores en los valores de conducción térmica entre las nanopartículas con mayor concentración de cobre con valores de 0.45 [W/m.K] 50%/50% G/Cu y 0.66[W/m.K] para 70%/30% G/Cu. La resistividad eléctrica fue superior a los valores esperados, aunque se tiene los mejores desempeños con una concentración de 3% de grafeno/cobre en la matriz de silicón. Por lo que no logró una mejora apreciable en las propiedades de conductividad eléctrica al incorporar las nanopartículas híbridas.

Al incorporar las nanopartículas de grafeno se disminuye el ángulo de contacto en los nanocompuestos de silicón. Por lo que se pueden clasificar como hidrofílicas permitiendo posibles interacciones entre el medio acuoso y la superficie polimérica.

El nanocompuesto de silicón con una concentración de 7% de nanopartículas de 50% grafeno y cobre al 50% con líquido iónico tienen la mayor actividad antimicrobiana contra la *E. coli* y *S. Aureus*. Se encontró que el uso del líquido iónico favorece la actividad antimicrobiana de los compuestos de silicón/g-cu lo cual se atribuyó a una mejor dispersión de las nanopartículas Grafeno-Cobre. También se mantiene sin alterar la conductividad eléctrica y aumenta la constante dieléctrica en los compuestos realizados con un 7% de nanopartículas híbridas, por lo que, no se ven modificadas las propiedades eléctricas en este nanocompuesto.

Se pudo establecer un abanico de propiedades térmicas, eléctricas y antimicrobianas en compuestos de silicón/G-Cu para diferentes aplicaciones dependiendo de los valores requeridos para cada aplicación.

En base a estas conclusiones se puede decir que se obtuvieron formulaciones con propiedades de conductividad térmica, eléctrica y propiedades antimicrobianas adecuadas para su posible aplicación en aditamentos o dispositivos a base de silicón para uso médico.

## **Trabajo futuro**

Pruebas de toxicidad de los nanocompuestos producidos.

Pruebas de SEM para ver la distribución de las nanopartículas sobre el polímero. También un estudio de DSC para verificar el buen entrecruzamiento del silicón.

## Bibliografía

- [1] P. R. D. P. Benítez and A. G. Santos, “Diseño nanotecnológico de superficies con propiedades antibacterianas: el grafeno Nanosurface design with antibacter ial properties : graphene,” vol. 31, pp. 201–207.
- [2] N. H. Peter A. Ciullo, *The Rubber Formulary*, Segunda. New York.
- [3] F. Furno *et al.*, “Silver nanoparticles and polymeric medical devices: A new approach to prevention of infection?,” *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 54, no. 6, pp. 1019–1024, 2004, doi: 10.1093/jac/dkh478.
- [4] M. Saaiq, S. Zaib, and S. Ahmad, “ELECTROCAUTERY BURNS : EXPERIENCE WITH THREE CASES AND REVIEW OF LITERATURE,” vol. XXV, no. 20, pp. 203–206, 2012.
- [5] H. J. Lee, S. Y. Yeo, and S. H. Jeong, “Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 10, pp. 2199–2204, 2003, doi: 10.1023/A:1023736416361.
- [6] S. Loran, S. Cheng, G. A. Botton, L. Yahia, A. Yelon, and E. Sacher, “The physicochemical characterization of the Cu nanoparticle surface, and of its evolution on atmospheric exposure: Application to antimicrobial bandages for wound dressings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 473, no. December 2018, pp. 25–30, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.149.
- [7] M. T. P. José Alberto Rodríguez González Dr. Ronald Francis Ziolo and D. C. A. Á. Orta, “Reducción y exfoliación in situ de óxido de grafeno reducido e hibridación con PET durante la extrusión asistida por ultrasonido de nanocimpuestos de PET,” Centro de Investigacion de Química Aplicada, 2014.
- [8] D. Juárez Varón, R. Balart Gimeno, S. Ferrándiz Bou, and D. García Sanoguera, “Properties and Processing of Liquid Silicone Injected,” pp. 1–14, 2013, [Online]. Available: <https://www.3ciencias.com/wp-content/uploads/2013/02/SILICONA.pdf>.
- [9] P. D. Zimskind, T. R. Fetter, and J. L. Wilkerson, “Clinical use of long-term indwelling silicone rubber ureteral splints inserted cystoscopically.,” *J. Urol.*, vol. 97, no. 5, pp. 840–844, 1967, doi: 10.1016/S0022-5347(17)63130-6.
- [10] J. M. Janeiro Arocas, “Estudio de las características mecanodinámicas de siliconas para uso podológico,” p. 1, 2017, [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=110779>.
- [11] I. J. D. Z. Parra, “Estudio del efecto en el proceso de entrecruzamiento, propiedades mecánicas y magnéticas de un hule de silicón, debido a la incorporación de nanopartículas de magnetita,” Centro de investigacion de química aplicada, 2018.
- [12] M. A. Evans-White and G. A. Lamberti, “Direct and indirect effects of a potential

- aquatic contaminant on grazer-algae interactions,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, no. 2, pp. 418–426, 2009, doi: 10.1897/07-586.1.
- [13] D. S. M. G. Ignacio Rodriguez Celma, “Líquidos iónicos. Propiedades síntesis y aplicaciones,” Universidad Nacional de educación a distancia MAster universitario en ciencia y Tecnología química, 2017.
- [14] T. Fukushima *et al.*, “Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes,” *Science (80-. )*, vol. 300, no. 5628, pp. 2072–2074, 2003, doi: 10.1126/science.1082289.
- [15] W. Guo, N. Sun, X. Qin, M. Pei, and L. Wang, “A novel electrochemical aptasensor for ultrasensitive detection of kanamycin based on MWCNTs-HMIMPF<sub>6</sub> and nanoporous PtTi alloy,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 74, pp. 691–697, 2015, doi: 10.1016/j.bios.2015.06.081.
- [16] D. S. S. V. Ibarra, Priscila Anaís Espiniza and M. C. I. G. Y. Flores, “Estudio del efecto de un líquido iónico sobre la incorporación y dispersión de grafeno/derivados de grafeno en recubrimientos asépticos a base de hidrogeles con nanopartículas de platao,” Centro de investigación de química aplicada, 2018.
- [17] M. L. Polo-Luque, B. M. Simonet, and M. Valcárcel, “Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination of sulphonamide residues in milk samples by use of C18-carbon nanotubes as hybrid sorbent materials,” *Analyst*, vol. 138, no. 13, pp. 3786–3791, 2013, doi: 10.1039/c3an00319a.
- [18] A. Almendárez and J. A. Gozález, “Nanomateriales: su crecimiento, carcterización estructural y tendencias,” *Ide@s CONCYTEG*, vol. 6, no. 72, pp. 772–787, 2011.
- [19] M. I. Katsnelson, “Graphene : carbon in Carbon is one of the most intriguing elements in the Periodic Table .,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 1, pp. 20–27, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71788-6.
- [20] J. Hedberg, “Free Science Images,” 2015. <http://www.jameshedberg.com/scienceGraphics.php?sort=graphene&id=graphene-sheetwavey>.
- [21] C. Huang, X. Qian, and R. Yang, “Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 132, no. June, pp. 1–22, 2018, doi: 10.1016/j.mser.2018.06.002.
- [22] H. Kim, Y. Miura, and C. W. MacOsco, “Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, 2010, doi: 10.1021/cm100477v.
- [23] H. Kim and C. W. Macosko, “Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 9, pp. 3317–3327, 2008, doi: 10.1021/ma702385h.
- [24] A. J. Marsden *et al.*, “Electrical percolation in graphene-polymer composites,” *2D Mater.*, vol. 5, no. 3, 2018, doi: 10.1088/2053-1583/aac055.



- [25] M. R. Nicola Cioffi, *Nano Antimicrobials Progress and Prospects*. London, 2012.
- [26] S. S.-V. F.López-Barajas, L.F.Ramos-DeValle, “Polimeros (In press),” Centro de Investigacion de quimica aplicada, 2019.
- [27] A. Chávez, “Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=35603814>,” 2007.
- [28] H. Chen *et al.*, “Thermal conductivity of polymer-based composites : Fundamentals and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 41–85, 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.
- [29] H. Chen *et al.*, “Progress in Polymer Science Thermal conductivity of polymer-based composites : Fundamentals and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 41–85, 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001.
- [30] D.M Bigg, “Thermal Conductivity of Heterophase Polymer Compositions,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 119, 1995.
- [31] X. Huang, P. Jiang, and T. Tanaka, “A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 27, no. 4, pp. 8–16, 2011, doi: 10.1109/MEI.2011.5954064.
- [32] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, and A. Aytac, “Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites,” *Thermochim. Acta*, vol. 499, no. 1–2, pp. 40–47, 2010, doi: 10.1016/j.tca.2009.10.020.
- [33] C. Corporation, “Prueba de Resistividad de Superficie y Volumen para Aplicaciones ESD y Compuestos Semiconductores Prueba de Resistividad de Superficie y Volumen para Aplicaciones ESD y Compuestos Semiconductores (CB.ESD.TEST/07.02/S).” [Online]. Available: [www.cabot-corp.com/plastics](http://www.cabot-corp.com/plastics).
- [34] K. C. Yung and H. Liem, “Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 6, pp. 3587–3591, Dec. 2007, doi: 10.1002/app.27027.
- [35] A. Yu, P. Ramesh, X. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, “Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet - Carbon nanotube filler for epoxy composites,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 24, pp. 4740–4744, 2008, doi: 10.1002/adma.200800401.
- [36] ASTM International, “E1952–11 Standard Test Method for Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry,” vol. i, pp. 1–7, 2012, doi: 10.1520/E1952-11.The.
- [37] H. E. A. Cid, L. A. A. Argüello, A. A. Romano, C. A. Flores, and M. A. Pérez, “Síntesis y Caracterización de Grafeno,” 2012.
- [38] P. Reyes, “Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades anti bacterianas,” p. 85, 2012, [Online]. Available: [https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/166/1/Pamela Yajaira Reyes Rodriguez maestria.pdf](https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/166/1/Pamela_Yajaira_Reyes_Rodriguez_maestria.pdf).

- [39] S. Jeong *et al.*, “Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 679–686, 2008, doi: 10.1002/adfm.200700902.
- [40] F. Pedro García, F. Sánchez De Jesús, A. M. Bolarín Miró, C. A. Cortés Escobedo, and A. Barba Pingarrón, “Tópicos De Investigación En Ciencias Tópico Iv: Materiales Cerámicos Y Compósitos,” *Tópicos Investig. En Ciencias La Tierra Y Mater.*, vol. 3, pp. 175–204, 2016, [Online]. Available: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/aactm/n3/topico4.pdf>.
- [41] M. El Achaby and F. Arrakhiz, “Polyvinyl Alcohol-Modified Pithecellobium Clypearia Benth Herbal Residue FiberPolypropylene Composites,” *Polym. Compos.*, vol. 37, no. 1, pp. 915–924, 2016, doi: 10.1002/pc.
- [42] E. Tecnolog, D. Pol, D. Z. Parra, L. F. Ramos, and V. Co-asesor, “Programa de Maestría En Tecnología De Polímeros,” 2018.
- [43] Y. Nakajima and S. Shimada, “Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 26, pp. 20603–20616, 2015, doi: 10.1039/c4ra17281g.
- [44] Z. Han and A. Fina, “Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.
- [45] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, “Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008, doi: 10.1002/pc.
- [46] A. Alonso, J. Macanás, G. L. Davies, and Y. K. Gun, “Environmentally-safe polymer-metal nanocomposites with most favorable distribution of catalytically active and biocide nanoparticles,” *Adv. Nanocomposite Technol.*, pp. 176–200, 2011, [Online]. Available: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposite-technology/environmentally-safe-catalytically-active-and-biocide-polymer-metal-nanocomposites-with-enhanced-str%5CnInTech>.
- [47] S. Zhao *et al.*, “Synergistic effect of carbon fibers on the conductive properties of a segregated carbon black/polypropylene composite,” *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 72–75, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.189.
- [48] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, “Graphene based materials: Past, present and future,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [49] N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes Dos Santos, and A. H. Castro Neto, “Coulomb drag and high-resistivity behavior in double-layer graphene,” *Epl*, vol. 95, no. 1, pp. 1–6, 2011, doi: 10.1209/0295-5075/95/18001.
- [50] C. Hernández and D. Quiroz, “Grafeno: Estado Del Arte,” *Cent. Investig. en Mater. Av. S. C.*, p. 91, 2015.

- [51] A. R. Anggraini and J. Oliver, “PROPIEDADES DIELECTRICAS DE COMPOSICOES PARA USO EN ISOLADORES DE LINHAS DE TRANSMISSAO,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2001, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [52] L. Ramajo, M. S. Castro, and M. M. Reboredo, “Fenómenos de relajación interfacial en compuestos epoxi/aluminio,” *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 13, no. 2, pp. 405–411, 2008, doi: 10.1590/s1517-70762008000200020.
- [53] D. Li, G. Fei, H. Xia, P. E. Spencer, and P. D. Coates, “Micro-contact reconstruction of adjacent carbon nanotubes in polymer matrix through annealing-Induced relaxation of interfacial residual stress and strain,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 33, pp. 1–11, 2015, doi: 10.1002/app.42416.
- [54] R. B. Thurman, C. P. Gerba, and G. Bitton, “Critical Reviews in Environmental Control The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses,” *Environ. Control*, vol. 184, no. 4, pp. 295–315, 1989, [Online]. Available: <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=best20%0Ahttp://dx.doi.org/10.1080/10643388909388351>.
- [55] “Tesis MTP Yureysis Nuñez Figueredo 30 agos 2018.pdf.” .