

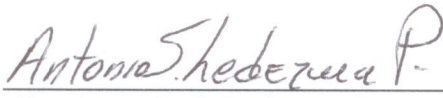
Saltillo, Coahuila a 21 de mayo de 2015

**Coordinación de Posgrado  
Presente**


Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, en virtud de que el documento de tesis de **MARÍA CRISTINA IBARRA ALONSO** titulada "**Nanocompuestos Híbridos: polietileno/arcilla/plata, utilizando diferentes agentes de acoplamiento bi-funcionales**" el cual fue presentado el día 19 de mayo de 2015, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, por lo anterior no tenemos ningún inconveniente en que se imprima y mande a empastar esta versión final del documento de tesis.

Atentamente,

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Antonio S. Ledezma Pérez**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Graciela Arias García**  
1er. Vocal

\_\_\_\_\_  
**Dra. Martha Elena Castañeda Flores**  
2do. Vocal

\_\_\_\_\_  
**Dra. Adali Oliva Castañeda Facio**  
3er. Vocal

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

*TESIS*

**Nanocompuestos Híbridos: polietileno/arcilla/plata, utilizando diferentes  
agentes de acoplamiento bi-funcionales**

*Presentada por:*

**MARÍA CRISTINA IBARRA ALONSO**


*Para obtener el grado de:*

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*


**Dr. Saúl Sánchez Valdés**  
**Dr. Eduardo Ramírez Vargas**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Antonio S. Ledezma Pérez**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Luis Francisco Ramos de Valle**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Graciela Arias García**  
**1er. Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Martha Elena Castañeda Flores**  
**2do. Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Adali Oliva Castañeda Facio**  
**3er. Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Mayo, 2015**

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: MARÍA CRISTINA IBARRA ALONSO FIRMA 

TITULO: Nanocompuestos Híbridos: polietileno/arcilla/plata, utilizando diferentes agentes de acoplamiento bi-funcionales.

ASESORES: Dr. Saúl Sánchez Valdés

FIRMA 

Dr. Eduardo Ramírez Vargas

FIRMA 

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

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

Saltillo, Coahuila, a 19 de mayo de 2015



---

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

## 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 19 de mayo de 2015



MARÍA CRISTINA IBARRA ALONSO

Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

“Nanocompuestos Híbridos: polietileno/arcilla/plata,  
utilizando diferentes agentes de acoplamiento bi-  
funcionales”.

Presentada por:

**M.C. María Cristina Ibarra Alonso**

Para obtener el grado de:

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

Asesorada por:

**Dr. Saúl Sánchez Valdés**

**Dr. Eduardo Ramírez Vargas**

Saltillo, Coahuila

Mayo de 2015.

## **DECLARACIÓN**

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

Saltillo, Coahuila a 19 Mayo de 2015

MARÍA CRISTINA IBARRA ALONSO

Nombre y Firma

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por la salud y el amor de mis seres queridos, por acompañarme siempre en el camino y dejarme ser muy feliz.

A mi asesor el Dr. Saúl Sánchez Valdés, por el apoyo, la dirección y la entrega a este trabajo, por todos los conocimientos y enseñanzas que compartió conmigo, por el voto de confianza, muchas gracias doctor Saúl.

A mi Co-asesor el Dr. Eduardo Ramírez Vargas, gracias por sus conocimientos aportados a esta tesis y por el tiempo invertido, gracias Doc. Lalo por el gran apoyo que me otorgo.

A mis Sinodales: El Dr. Antonio Ledezma, mi director de tesis, por las valiosas enseñanzas en cuanto a propiedades antimicrobianas que compartió conmigo, muchísimas gracias Dr. Ledezma, aprendí mucho bajo su dirección.

Al Dr. Luis Francisco Ramos y Dra. Graciela Arias, a los dos mi eterno agradecimiento por el tiempo y sus conocimientos a este trabajo.

A mis Sinodales Externos: a la Dra. Adali Oliva Castañeda Facio y la Dra. Martha Elena Castañeda Flores, gracias a las dos por su gran interés e importantes aportaciones para la realización de este trabajo.

Mi gratitud al Centro de Investigación en Química Aplicada, por la oportunidad de realizar este trabajo de tesis en sus instalaciones. En especial gracias al Laboratorio de Caracterización Química, integrado por: L.C.Q. Espinosa Muños J. Alejandro, M.C. Rangel Ramírez Rosario, L.C.Q. Ramos Ramírez Sandra Luz, M.C. Ochoa Córdoba Anabel, T.L.Q. Sánchez Adame Marcelina, Lic. Solís de la Peña Irma, L.C.Q. Castellanos Fabiola, Ing. Marcelo Ulloa, M.C. Sánchez Molina José Ángel, por su colaboración en mi trabajo de laboratorio. También al departamento de Procesos de Transformación de Plásticos, en especial al Ing. Cedillo García Rodrigo y al Tec. Rodríguez Velázquez Jesús, también al Tec. Zendejo Rodríguez Juan Francisco, Ing. López Rivera José Luis, Tec. Palacios Mezta Mario y al Ing. Herrera Guerrero Adán, por su apoyo en el proceso de extrusión, también al Tec. Chavez Espinoza Fabián, Tec. Zertuche Rodríguez Sergio, Ing. González Cantú Ma. Concepción, por su apoyo en la caracterización de pruebas mecánicas. Del departamento de Laboratorio Central agradezco a L.C.Q. Méndez Padilla Ma. Guadalupe, Lic. Zamora Rodríguez Josefina, Q.F.B. Lozano Estrada Myriam y M.C. Huerta Blanca, por su apoyo en la caracterización fisicoquímica. Al departamento de posgrado a Imelda Vargas y Nancy Espinosa. Por último agradezco el apoyo en la búsqueda bibliográfica a Ing. Alvarado Daniel, Peña Juan y de la Peña José Luis.

Al Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico proporcionado mediante el Proyecto CONACYT 232753 “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos”.

## **DEDICATORIAS**

A la memoria de mi abuelo Anastasio Alonso y de mi primo Juan Luis Gutiérrez Alonso, quienes siempre estarán en mi corazón a mi familia a todos ellos les dedico este trabajo de tesis.

A mi esposo Edgar, por su amor y su apoyo, gracias mi amor por sostenerme, a mis hijas: Valeria Giselle y Cristina Nicole, que son mi inspiración. A mi Mamá Mary Alonso, que es mi ejemplo de lucha y perseverancia, a mi hermana Alejandra Estefanía por su siempre grata compañía y sus buenos consejos, muchas gracias a los cinco por creer en mí, por brindarme su amor, su confianza y por motivarme a seguir adelante en todo momento y lograr mis metas personales y profesionales.

A toda mi linda Familia, gracias por sus consejos y apoyo incondicional a lo largo de mis estudios.



# ÍNDICE

	Página
<b>I.- RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>II.- INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>III. ANTECEDENTES</b>	<b>5</b>
3.- Nanotecnología	5
3.2.- Nanocompuestos Híbridos: Polímero-Arcillas-Metal	5
3.2.1.- Arcillas	5
3.2.2.- Montmorillonita	6
3.2.3.- Propiedades de las Arcillas	6
3.2.4.- Estructuras de los Nanocompuestos Polímero-Arcilla	8
3.2.5.- Técnicas Utilizadas para la Caracterización de Nanocompuestos	9
3.2.6.- Método para Sintetizar los Nanocompuestos Polímeros Arcilla	10
3.2.6.1.- Método in-situ	10
3.2.6.2.- Método Mezclado en Disolución	11
3.2.6.3.- Método Mezclado en Fundido	12
3.2.7.- Aplicaciones de los Nanocompuestos Polímero-Arcilla	13
3.3.- Nanopartículas Metálicas	13
3.3.1.- Nanopartículas de Plata	14
3.3.2.- Síntesis de Nanopartículas de Plata	14
3.3.2.1.- Método de Reducción Química.	15
3.3.2.2.- Propiedades Antibacteriales de los Iones de Plata	16
3.3.2.3.- Efecto bactericida de las Nanopartículas de Ag	17
3.4.- Aplicaciones Antibacteriales de Nanocompuestos Polímero /Plata	18
3.5.- Agentes de Acoplamiento	18

3.5.1.-	Preparación de Polímeros Funcionales	21
3.6.-	Generalidades del Polietileno	23
3.6.1.-	Polietileno de baja densidad (PEBD)	23
3.6.1.1.-	Principales Aplicaciones del Polietileno de Baja Densidad	24
3.6.2.-	Polietileno de Alta Densidad (PEAD)	24
3.6.2.1.-	Principales Aplicaciones del Polietileno de alta densidad	25
3.6.3.-	Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD)	25
3.6.3.1.-	Aplicaciones del Polietileno Lineal de Baja Densidad	25
3.7.-	Nanocompuestos Polímero-plata-arcilla	26
<b>IV.-</b>	<b>HIPOTESIS</b>	<b>28</b>
<b>V.-</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>29</b>
5.1.-	Objetivo General	29
5.1.1.-	Objetivos Particulares	29
<b>VI.-</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
6.1.-	Materiales	30
6.1.1.-	Resina de Polietileno	30
6.1.1.2.-	Resina Comercial de Polietileno modificada con <i>AM</i>	31
6.1.2.-	Ácido Itacónico ( <i>AI</i> )	31
6.1.3.-	2-[2-(Dimetilamino)-etoxy] etanol. ( <i>D</i> )	32
6.1.4.-	Peróxido de Dicumilo ( <i>DCP</i> )	33
6.1.5.-	Antioxidante Octadecyl 3,5-Di-(tert)-butil-4-hydroxy-hydro- cinamate ( <i>Irganox 1076</i> )	34
6.1.6.-	Nanomer® I.28E	35
6.1.7.-	Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ )	36
6.1.8.-	Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	36
6.1.9.-	Etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )	36
6.2.-	Metodología Experimental	36

6.3.-	Obtención de los Agentes de Acoplamiento	39
6.3.1.-	Modificación química vía Brabender	39
6.3.1.1.-	Obtención del Agente de Acoplamiento PEgAI (Método 1)	39
6.3.1.2.-	Obtención del PEgAID (Método 1)	39
6.3.1.3.-	Obtención del PEgAMD (Método 1)	40
6.3.2.-	Modificación química vía Extrusión	40
6.3.2.1.-	Obtención del Agente de Acoplamiento PEgAI (Método 2)	40
6.3.2.2.-	Obtención del Agente de Acoplamiento PEgAID (Método 2)	41
6.3.2.3.-	Obtención del Agente de Acoplamiento PEgAMD (Método 2)	42
6.4.-	Síntesis y depositación de las nanopartículas de plata y obtención de los diferentes nanocompuestos híbridos	43
6.4.1.-	Método A: Síntesis de las nanopartículas de plata en presencia de los agentes de acoplamiento (Plata-Agente)	43
6.4.2.-	Método B: Síntesis de las nanopartículas de plata en presencia de arcilla I28E (Plata-Arcilla)	45
6.5.-	Caracterización de los Agentes de Acoplamiento	46
6.5.1.-	Extracción Soxhlet	46
6.5.2.-	Titulación de grupos funcionales	47
6.5.3.-	Identificación de Grupos Funcionales (FTIR)	48
6.5.4.-	Índice de Fluidez (MFI)	49
6.5.6.-	Evaluación de Propiedades Mecánicas	49
6.5.7.-	Angulo de Contacto	52
6.6.-	Caracterización de los Agentes de Acoplamiento/Plata	54
6.6.1.-	Contenido de plata mediante la técnica de UV-visible	54
6.7.-	Caracterización de Nanocompuestos Híbridos PE/a. de Acoplamiento/Ag.	55
6.7.1.-	Análisis de Difracción de Rayos-X	55

6.7.2.-	Absorción Atómica	56
6.7.3.-	Análisis de Difracción de Rayos-X con energía dispersiva (EDX)	57
6.7.4.-	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	57
6.7.5.-	Análisis Termogravimétrico (TGA)	58
6.7.6.-	Microscopia Electrónica de Barrido (STEM)	59
6.7.7.-	Propiedades Mecánica Mediante la Técnica de Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	60
6.7.8.-	Pruebas Antimicrobianas	61
6.7.9.-	Evaluación de Transmisión del Vapor de Agua	63
6.7.10.-	Evaluación de Transmisión del Oxígeno	64
<b>VII.-</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>65</b>
7.1.-	Resultados y discusiones de la caracterización de los Agentes de Acoplamiento	65
7.1.1.-	Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	65
7.1.2.-	Índice de Fluidez y Contenido de Gel	70
7.1.3.-	Propiedades Mecánicas	71
7.2.-	Caracterización Agentes de acoplamiento/Ag	72
7.2.1.-	Angulo de Contacto	72
7.2.2.-	Absorción UV-visible	73
7.3.-	Resultados y discusiones de la caracterización de los Nanocompuestos Híbridos; PE /agente de acoplamiento /arcilla / Ag	73
7.3.1.-	Espectroscopia Infrarroja de los agentes de acoplamiento con Plata	73
7.3.2.-	Análisis de Difracción de Rayos-X	75
7.3.2.1.-	Análisis de Difracción de Rayos-X para el Método A (Plata-Agente).	77
7.3.2.2.-	Análisis de Difracción de Rayos-X para el Método B (Arcilla-Plata).	82
7.3.3.-	Microscopia Electrónica de Barrido con Modo STEM	85
7.3.3.1.-	Micrografías de los Nanocompuestos elaborados por el Método A	85

7.3.3.2.-	Micrografías de los Nanocompuestos elaborados por el Método B	89
7.3.4.-	Absorción Atómica	91
7.3.5.-	Análisis de Difracción de Rayos-X con energía dispersiva (EDX)	92
7.3.6.-	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	94
7.3.7.-	Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	97
7.3.7.1.-	Modulo de Almacenamiento	98
7.3.7.2.-	Factor de Perdida ( $\tan \delta$ )	99
7.3.8.-	Análisis Termogravimétrico (TGA)	100
7.3.9.-	Actividad Antimicrobiana	102
7.3.9.1.-	Actividad antimicrobiana frente a <i>Aspergillus niger</i> y <i>Escherichia coli</i> para el método A; Síntesis de nanopartículas de plata en presencia de agente de acoplamiento (Plata-Agente)	103
7.3.9.2.-	Actividad antimicrobiana frente <i>Aspergillus niger</i> y <i>Escherichia coli</i> para el método B; Síntesis de Nanopartículas de plata en presencia de nano-arcilla I28E (Plata-Arcilla).	105
7.3.10.-	Propiedades de Barrera	108
7.3.10.1.-	Transmisión de Vapor de Agua	108
7.3.10.2.-	Transmisión al Oxígeno	111
<b>VIII.-</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>113</b>
<b>IX.-</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>115</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>III.- ANTECEDENTES</b>	<b>7</b>
Figura 3.1. Estructura idealizada y Dimensiones de la Montmorillonita.	7
Figura 3.2. Arcilla Modificada.	8
Figura 3.3. Morfologías para compuesto Polímero/Arcilla.	8
Figuras 3.4. Patrones de difracción de rayos-X, esperados para diferentes estados de dispersión de la arcilla en el polímero.	9
Figura 3.5. Representación Esquemática de la obtención del Nanocompuesto Polímero-Arcilla, por el método de polimerización <i>In-situ</i> .	10
Figura 3.6. Representación Esquemática de la obtención del Nanocompuesto Polímero-Arcilla, por el método, mezclado en disolución.	11
Figura 3.7. Representación Esquemática de la obtención del Nanocompuesto Polímero-Arcilla, por el método, mezclado en fundido.	12
Figura 3.8. Esquema propuesto de interacciones de agente de acoplamiento con la arcilla y con los iones Ag.	20
Figura 3.9. Interacciones organofílicas y polares en las morfologías de los compuestos.	21
Figura 3.10 Camino “Tortuoso” del gas a través de la nanoarcilla exfoliada.	27
<b>VI PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
Figura 6.1. Estructura Química del Ácido Itacónico (AI).	32
Figura 6.2. Estructura Química de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxy] etano (DMAE).	34
Figura 6.3. Estructura Química del Peróxido de Dicumilo.	34
Figura 6.4. Estructura Química del Irganox.	35
Figura 6.5. Estructura Química de Nanomer I28E.	35
Figura 6.6. Configuración del Husillo.	42
Figura 6.7. Sistema de reacción para la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata.	44
Figura 6.8. Sistema de Extracción Soxhlet.	46
Figura 6.9. Sistema de Titulación.	48

Figura 6.10. Espectrofotómetro de Infrarrojo.	48
Figura 6.11. Plástometro.	49
Figura 6.12. Máquina Universal de Ensayos Mecánicos.	50
Figura 6.13. Probeta Tipo IV.	51
Figura 6.14 Sección vertical de una gota	52
Figura 6.15. Espectrofotómetro de UV-visible.	54
Figura 6.16. Difractómetro de rayos-X SIEMENS.	56
Figura 6.17. Prensas PHI.	56
Figura 6.18. Equipo de Absorción Atómica.	57
Figura 6.19. Microscopio Electrónico de Barrido SEM.	57
Figura 6.20. Equipo de Análisis por DSC.	58
Figura 6.21. Equipo de Termogravimetría.	59
Figura 6.22. Microscopio Electrónico de Barrido.	60
Figura 6.23. Equipo Análisis Dinámico Mecánico.	61
Figura 6.24. Equipo de permeabilidad al vapor de Agua.	64
Figura 6.25. Equipo de permeabilidad al Oxígeno.	64
<b>VII RESULTADOS</b>	<b>64</b>
Figura 7.1. Espectro de FTIR del PE (a) y del PEgAI por el método 1 (b) y método 2 (c).	65
Figura 7.2. Reacción de la funcionalización del PE injertado con AI.	66
Figura 7.3. Espectro de FTIR del PEgAID por el método 1 (a) y método 2 (b).	67
Figura 7.4. Esquema de reacción del PE injertado con AI y D por el método 1 (a) y método 2 (b).	68
Figura 7.5. Espectro de FTIR del PEgAM y PEgAMD por método 1 (a) y método 2 (b).	69
Figura 7.6. Esquema de reacción del PEgAM y D.	69
Figura 7.7. Esquema propuesto del Agente de acoplamiento (PEgAID) con Ag.	
Figura 7.8. Espectro de FTIR; (a) PEgAID y (b) PEgAMD.	74
Figura 7.9. Difracción de rayos-X, a) patrón de difracción para la Plata y b)	75

difractograma para el PE.	
Figura 7.10. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c), y d) plata presentes en el nanocompuesto con PE funcionalizado con AI (PEgAI) a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).	76
Figura 7.11. Difracción de rayos-X. a) Arcilla, b), c), y d) para plata presente en los nanocompuestos con PEGAIID a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).	79
Figura 7.12. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c), y d) para plata presentes en los nanocompuestos con PEGAM a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).	81
Figura 7.13. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c) y d) para plata presentes en los nanocompuestos con PEGAMD a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).	81
Figura 7.14. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c) y d) plata presentes en los nanocompuestos con PEGAIID a diferentes concentraciones, obtenido por el método B (Plata-Arcilla).	83
Figura 7.15. Esquema propuesto de posibles interacciones entre el surfactante de la Arcilla I28E con Ag.	83
Figura 7.16. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c) y d) plata presentes en los nanocompuestos con PEGAMD a diferentes concentraciones, obtenido por el método B (Plata-Arcilla).	84
Figura 7.17. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AI.	86
Figura 7.18. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AID.	86
Figura 7.19. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AM.	87
Figura 7.20. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AMD.	88
Figura 7.21. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3B-AID.	89
Figura 7.22. Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3B-AMD.	90
Figura 7.23. Contenido de plata en los diferentes nanocompuestos elaborados por los dos métodos	91
Figura 7.24. Patrón de EDX de las nanopartículas de plata depositadas sobre PEGAIID.	94



Figura 7.25. Resultado de DSC para el 3A-A/D y 3B-A/D.	96
Figura 7.26. Modulo de Almacenamiento para los Nanocompuestos por el Método A.	97
Figura 7.27. Modulo de Almacenamiento para los Nanocompuestos por el Método B.	98
Figura 7.28. Factor de perdida ( $\tan \delta$ ), de los nanocompuesto elaborados por el Método A.	99
Figura 7.29. Factor de perdida ( $\tan \delta$ ), de los nanocompuesto elaborados por el Método B.	100
Figura7.30. Termogramas de los Nanocompuestos a) Método Agente-Plata y b) Método Plata-Arcilla.	102
Figura 7.31. Actividad antimicrobiana frente Aspergillus niger y Escherichia coli, para el método A (Plata-Agente).	104
Figura 7.32. Actividad antimicrobiana frente a Aspergillus niger y Escherichia coli para el método B (Plata -Arcilla).	106
Figura 7.33. Actividad antimicrobiana frente a Escherichia coli, para el agente de acoplamiento modificado con amino alcohol (D), elaborado por los dos métodos.	107
Figura 7.34, Actividad antimicrobiana frente a Aspergillus niger, para el agente de acoplamiento modificado con D, elaborado por los dos métodos.	107
Figura 7.35. Transmisión al Vapor de de Agua de los diferentes nanocompuestos.	110
Figura 7.36. Transmisión del Oxigeno de los diferentes nanocompuestos.	112

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<b>III ANTECEDENTES</b>	<b>15</b>
Tabla 3.1. Algunos métodos de síntesis de nanopartículas de plata en disolución.	15
Tabla 3.2. Bacterias que son eliminadas por iones $Ag^+$ .	17
Tabla 3.3. Características Principales de algunos Peróxidos [88].	22
Tabla 3.4. Características Principales de los Estabilizadores [93].	23
Tabla 3.5. Propiedades del PEBD.	24
Tabla 3.6. Propiedades del PEAD.	24
Tabla 3.7. Propiedades del PELD.	25
<b>VI PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
Tabla 6.1. Características y Propiedades PE.	30
Tabla 6.2. Características y Propiedades PEgAM.	31
Tabla 6.3. Características y Propiedades del Ácido Itacónico (AI).	31
Tabla 6.4. Características y Propiedades del 2-[2-(Dimetilamino)-etoxy] etanol (D).	32
Tabla 6.5 Características y Propiedades del Peróxido de Dicumilo.	33
Tabla 6.6. Características y Propiedades del Irganox 1076.	34
Tabla 6.7. Propiedades de la arcilla I.28E.	35
Tabla 6.8. Condiciones de proceso para el extrusor doble-husillo.	42
Tabla 6.10. Diseño de Experimentos e identificación de muestras para el método A (Plata-Agente)	44
Tabla 6.11. Diseño de Experimentos e identificación de muestras para el método B (Plata-Arcilla).	45
Tabla 6.12. Condiciones en que se realizaron los IR.	49
Tabla 6.13. Dimensiones de Probetas tipo IV.	51
Tabla 6.14. Condiciones en que se realizaron las pruebas en la Maquina Universal.	51
Tabla 6.15. Condiciones de Operación para el Prensa	56
Tabla 6.16. Condiciones en que se realizaron las pruebas en el DSC.	58

Tabla 6.17. Condiciones en que se realizaron las pruebas en TGA.	58
<b>VII RESULTADOS</b>	<b>69</b>
Tabla 7.1. Porcentaje de insolubles y MFI.	70
Tabla 7.2. Propiedades mecánicas	71
Tabla 7.3. Ángulo de Contacto ( $\theta$ ), en la superficie de las películas de los diferentes Agentes de acoplamientos.	72
Tabla 7.4. Energía superficial de los diferentes agentes de acoplamientos.	72
Tabla 7.5. UV-visible	73
Tabla 7.6. Análisis elemental para la concentración 10% en peso del agente de acoplamiento.	92
Tabla 7.7. Análisis elemental para la concentración 30% en peso del agente de acoplamiento.	93
Tabla 7.8. Análisis elemental para la concentración 15% en peso del agente de acoplamiento.	93
Tabla 7.9. Temperaturas de Fusión y de Cristalización para los diferentes Nanocompuestos Híbridos.	94
Tabla 7.10. Temperatura de descomposición máxima para los diferentes nanocompuestos.	101
Tabla 7.11. Transmisión de vapor de Agua y al Oxígeno de los diferentes nanocompuestos.	109

## I.-RESUMEN

En este trabajo se realizó como etapa uno, la funcionalización del Polietileno (PE), con dos diferentes monómeros polares; el ácido itacónico (AI) y el 2-[2-(dimetil-amino)-etoxi] etanol (D). El ácido itacónico se injertó en el PE en estado fundido para obtener PEgAI (agente de acoplamiento 1), después, se hizo reaccionar el D con PEgAI, también en estado fundido para obtener PEgAID (agente de acoplamiento 2). Se comparó el desempeño de estos polietilenos modificados, con un PE modificado con anhídrido maléico (PEgAM) comercial, el cual también se modificó con el amino-alcohol (D), para obtener PEgAMD (agente de acoplamiento 3). La modificación química del PE, se llevó a cabo mediante extrusión reactiva, por dos procesos diferentes. El primer proceso (proceso 1) consistió en 4 ciclos de procesamiento, utilizando un mezclador interno de tipo Brabender y el segundo proceso (proceso 2), que implica 2 ciclos, el cual involucra la funcionalización mediante extrusión reactiva, en dos extrusores conectados entre sí, es decir, en un extrusor mono-husillo, se obtiene el agente de acoplamiento 1, aún estando en fundido pasa a otro extrusor doble husillo donde se lleva a cabo la siguiente modificación para obtener el agente de acoplamiento 2, simplificando y reduciendo considerablemente los tiempos de residencia comparado con en el proceso anterior. Los tres diferentes agentes de acoplamiento que se prepararon a partir de dos diferentes procesos se caracterizaron por diferentes técnicas para determinar cuál de los dos procesos resultó ser más eficiente. La caracterización por FTIR se realizó, para analizar cambios en su estructura química. También se analizaron sus propiedades mecánicas, módulo de flexión, resistencia tensil y elongación a la ruptura y así determinar el efecto que tienen estos agentes de acoplamiento, con la finalidad de seleccionar el proceso más adecuado para la obtención de éstos diversos agentes de acoplamiento y así proceder a elaborar los materiales nanocompuestos. Se obtuvo que para el proceso 2 o proceso vía Extrusión, los agentes de acoplamiento presentaron menor evidencia de degradación.

En la etapa dos, mediante el empleo de la técnica sonoquímica, se realizó la síntesis y depositación de las nanopartículas de plata (NPs-Ag) mediante dos métodos diferentes. El método A o también llamado método Plata-Agente, consiste en realizar esta síntesis y depositación sobre los diferentes agentes de acoplamiento, con el objetivo de formar un enlace coordinado entre las NPs de Ag y los grupos polares de los agentes y obtener así una mayor distribución de las NPs de plata y de la nanoarcilla en la película de Polietileno. El método B o método Plata-Arcilla, consiste en realizar la síntesis y depositación de las NPs de Ag, en las galerías de nanoarcilla I28E, de tal forma que la arcilla actué como un soporte para las NPs de plata. Finalmente se evaluó el efecto que tienen estos dos métodos, sobre el grado de dispersión y distribución de las NPs de Ag y el grado de exfoliación-intercalación de la arcilla, así como su efecto sobre las propiedades antimicrobianas y propiedades mecánicas.

Los resultado de IR, indican la existencia de un enlace coordinación entre las nanopartículas de plata y el agente de acoplamiento a base de amino alcohol, a través de sus grupos amino en  $3390\text{ cm}^{-1}$ . Los

espectros de UV-visible mostraron bandas características de la plata (406-420 nm), indicando un aumento en la concentración de plata para el agente de acoplamiento PEGAID, éste fenómeno también fue observado en las técnicas de Absorción Atómica y en el análisis EDX. En SEM, se aprecia la obtención de partículas de plata mejor distribuidas y con menores números de aglomerados, para este agente de acoplamiento. Se pudo establecer que el PEGAID actúa como un eficiente agente de acoplamiento entre el PE y las NPs de plata, comparado con los otros agentes de acoplamiento analizados en éste trabajo. El resultado de la medición del contacto de los ángulos del H<sub>2</sub>O y Dimetilformamida (DMF) disminuye, para el PEGAID, debido al aumento en la polaridad superficial y de la energía libre superficial. Relacionando los resultados anteriores con el contenido de plata, se puede establecer que a mayor polaridad del agente de acoplamiento, mayor contenido de plata presente. La presencia de nanopartículas de plata en estos nanocompuestos mostró actividad antimicrobiana, encontrándose que el porcentaje de eficiencia en la inhibición del crecimiento antimicrobiano fue del 100% para los agentes de acoplamiento a base de amino-alcohol (D). Las técnicas de caracterización como difracción de rayos-X, absorción atómica, análisis elemental y pruebas antimicrobianas, permitieron establecer que el aumento en el contenido de las NPs de plata, se atribuyó principalmente al tipo y a la concentración del agente de acoplamiento y por consecuencia se obtiene un aumento en concentración de plata en los nanocompuestos, lo cual causa mayores valores de inhibición y actividad antimicrobiana. Respecto a las propiedades mecánicas se determinó mediante el análisis de DMA, que el módulo elástico aumento para ambos métodos conforme se aumentaba el contenido del agente acoplamiento, este aumento fue más evidente para agente PEGAID, sin embargo el NCs 3A-AID elaborado por el método A o método Agente-Plata, fue el que presentó un mayor valor de módulo, al igual presenta mejor propiedades barrera, es decir presenta la menor transmisión al vapor de agua como para el oxígeno, debido a que este NCs obtuvo mejor grado de exfoliación-intercalación según el análisis de rayos-X.

## II.- INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos híbridos constituidos de polímeros y de partículas nano-métricas de arcilla y plata, como materiales multifuncionales, han alcanzado un alto interés, tanto científico como tecnológico, debido principalmente a las propiedades bactericidas y fungicidas, además de buenas propiedades físico-mecánicas como; resistencia a la tensión, mejora en sus propiedades de barrera gas, estabilidad térmica y resistencia al fuego [1-4], Una aplicación importante donde se requiere tanto propiedades de barrera a gases, buen desempeño físico mecánico y propiedades antimicrobianas; es en la industria del empaque, envasado y almacenamiento de alimentos. Sin embargo, un importante reto técnico es la incorporación efectiva de las nanopartículas metálicas y de las partículas de arcilla, en los materiales poliméricos a base de poliolefinas, como es el caso específico del polietileno, ya que una desventaja de las partículas es su tendencia a aglomerarse. En el caso de los nanocompuestos basados en polietileno (PE), el PE, es uno de los polímeros más utilizados en la fabricación de película flexible debido a su bajo costo, baja densidad, baja temperatura de fusión, tenacidad, baja absorción de humedad, facilidad de procesamiento y de reciclar. Sin embargo debido a la falta de un grupo polar en su cadena principal, al intentar conformar nanocompuestos híbridos a base de partículas de arcilla y de plata, es difícil obtener una exfoliación y una homogénea dispersión de éstas nanopartículas en la matriz polimérica. Una de las soluciones más eficaces para vencer la formación de aglomerados y para mejorar su procesabilidad en sistemas híbridos, es la utilización de agentes de acoplamiento, es decir, polímeros funcionalizados con grupos polares que actúan como anclaje entre la matriz, la arcilla y las nanopartículas de metal [3-6]. Las Poliolefinas modificadas con grupos polares se han venido usando extensivamente como agentes compatibilizantes o de acoplamiento, las cuales normalmente se obtienen mediante el injerto de monómeros con funcionalidades polares, tales como el anhídrido maleico (*AM*), ácido Itacónico (*AI*), glicil metacrilato (*GMA*) entre otros [7-12].

El grupo de trabajo ha publicado el uso de poliolefinas injertadas con el 2-[2-(Dimetil amino)-etoxi] etanol (*D*) [13-14], para obtener nuevos agentes de acoplamiento. Es decir el PE injertado con *AI*, se modifica químicamente con el amino-alcohol (*PEgAI/D*) y así formar un innovador agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento *PEgAMD*, es el resultado de la modificación química del PE

injertado con el *AM*, más la adición del amino alcohol (*D*). Éstos agentes de acoplamiento (*PEgAID* y *PEgAMD*) se han obtenido aprovechando la rápida reactividad de los grupos hidroxilo con los grupos carboxílicos provenientes del *AI* y de *AM*. El grupo amino presente en la estructura del agente de acoplamiento le proporciona una funcionalidad capaz de actuar como ligando respecto a las partículas de plata, es decir, se espera que exista un enlace de coordinación entre las nanopartículas de plata y el amino alcohol presente en el agente de acoplamiento, éste efecto se ha observado en otros trabajos ya publicados [15, 16].

De este modo se espera alcanzar una considerable dispersión de las NPs de plata. El gran desafío para obtener materiales nanocompuestos híbridos radica en la obtención de una estructura de la arcilla altamente exfoliada, asimismo obtener una distribución uniforme de las NPs de plata, por lo que el uso de una organoarcilla modificada y un agente de acoplamiento, se espera, permita alcanzar un mayor grado de exfoliación en un sistema Polímero-arcilla-plata.

En base a lo anterior expuesto, se planteo en éste estudio; el explorar el uso de dos tipos de agentes de acoplamientos (*PEgAID* y *PEgAMD*), que pudieran ofrecer un mejor grado de compatibilidad entre la matriz polimérica, la arcilla y las NPs de plata, con el fin de usarlas para obtener un nanocompuesto híbrido polímero-arcilla-plata y determinar su actividad antimicrobiana además de las propiedades físico mecánicas y de barrera a gases.

### III.- ANTECEDENTES

#### 3.1.- Nanotecnología

Nanotecnología la podemos definir como el desarrollo de métodos y procesos para producir nanocompuestos, es decir, matrices poliméricas que contienen partículas de longitudes menores de 100nm. Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nano-métrica. En los últimos años la creación de nanocompuestos híbridos ha sido de gran interés ya que exhiben propiedades inesperadas derivadas de los tres componentes (polímero-arcilla-plata) como; antibacteriales, térmicas, reológicas y mecánicas [17].

#### 3.2.- Nanocompuestos Híbridos: Polímero-Arcillas-Plata

##### 3.2.1.- Arcillas

Los compuestos de polímero termoplástico mezclados con partículas de arcilla han sido ampliamente estudiados durante los últimos diez años [18-20]. El término compuesto para estos materiales se utiliza cuando las partículas de arcilla están dispersas en forma de plaquetas dentro de una matriz polimérica. Cuando se realiza la exfoliación de la arcilla, la morfología, las propiedades mecánicas y reológicas del nanocompuesto, dramáticamente superan al polímero puro [21].

Las arcillas son materiales naturales, se compone de alúmina, sílice y de agua además presentan pequeñas cantidades de cationes metálicos, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  [21]. Las arcillas han sido caracterizadas de manera química y física, en caso específico de la montmorillonita tiene alta capacidad de intercambio catiónico [18-19]. Las características únicas de las arcillas, han dado lugar a diversas aplicaciones en diferentes sectores como la industria automotriz, médica, alimentos e industrias cosméticas [21].

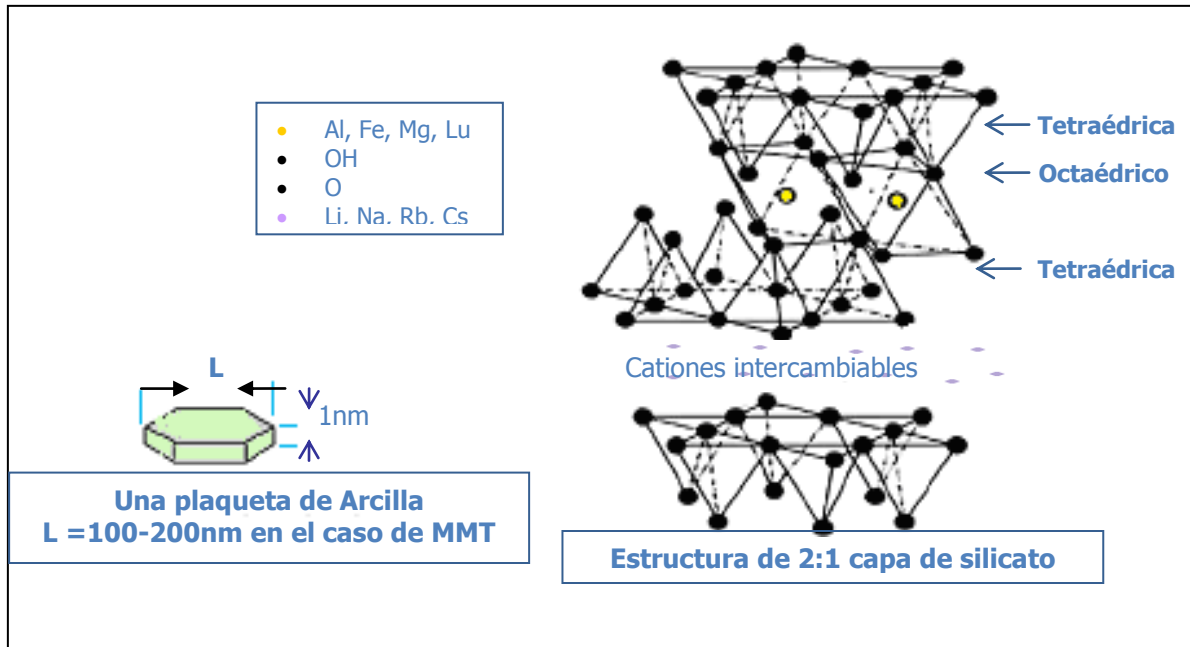


### 3.2.2.- Montmorillonita (MMT)

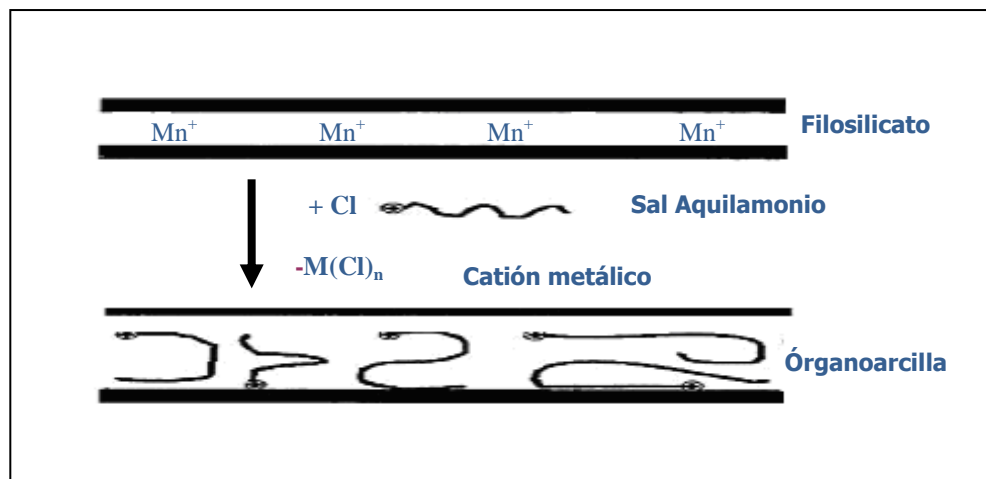
Montmorillonita (MMT) es una arcilla, se compone de minerales y de silicato. Las hojas o plaquetas de esta arcilla, contienen dos capas tetraédrica externas de sílice que rodean una capa octaédrica central compuesto de alúmina (principalmente  $\text{Al}^{3+}$  y de  $\text{O}^{2-}$ , pero con la sustitución de algunos de los cationes como el  $\text{Mg}^{2+}$ ). La composición nominal de la MMT es:  $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . El espesor de la capa de cada uno de plaquetas es del orden de 1nm y la dimensión lateral es de aproximadamente 200nm [22]. La pila de plaquetas normalmente en la parte superior se une con moléculas de agua que es adsorbida, formando tactoides [23, 24]. El espacio entre las placas se conoce como galería, el tamaño de esta galería depende de una serie de variables como son los cationes intercambiables, el nivel de hidratación y la especie intercalada. La estructura cristalina de MMT está formada por una capa de hojas octaédrica de hidróxido de aluminio, insertada entre dos capas de hojas tetraédrica de óxido de silicio (Fig. 3.1) [23]. Las plaquetas de la arcilla, se apilan unas encima de las otras a una distancia de 1nm y unidas a través de las fuerzas de van der Waals [25]. Estas galerías suelen estar llenas por cationes tales como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . La arcilla, montmorillonita de sodio (MMT), es de carácter hidrófilo, por tanto, muestra compatibilidad limitada con muchos polímeros.

### 3.2.3.-Propiedades de las Arcillas

Las propiedades de las arcillas varían en función a los cationes intercambiables debido a que están presentes como homo-iónicos o como Na-Ca-Montmorillonita y tienen diferentes características [26]. Algunos polímeros polares, son capaces de entrar en las galerías de la arcilla [14], formando estructuras intercaladas, exfoliadas o compuesto de estructura convencional. Para obtener una buena adhesión interfacial y así mejorar las propiedades mecánicas, la arcilla suele ser modificada (con sales cuaternarias de amonio) antes de la incorporación en la matrices poliméricas. La Modificación de la arcilla se puede lograr por una reacción de intercambio iónico con cationes, como se muestra en la Figura 3.2 [27].



**Figura 3.1.** Estructura idealizada y dimensiones de la Montmorillonita.

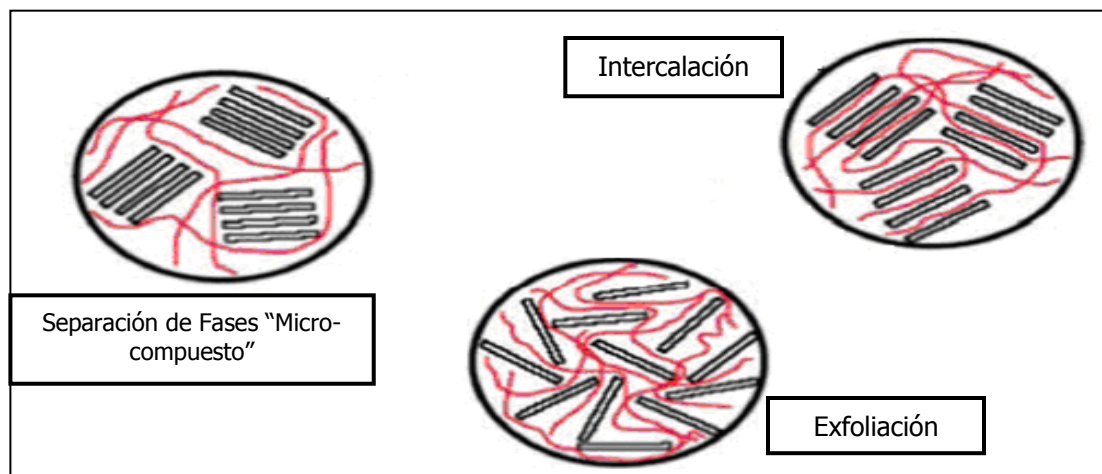


**Figura 3.2.** Arcilla Modificada.

Las reacciones de intercambio de iones con tensoactivos catiónicos, se realizan normalmente por encima de la superficie, por lo que son más compatibles con los polímeros. Además, pueden proporcionar grupos funcionales que puede reaccionar con el polímero o iniciar la polimerización de monómeros y por ende, mejorar la fuerza de la interfaz entre el polímero y componente inorgánicos [28, 30].

### 3.2.4.- Estructuras de los Nanocompuestos Polímero-Arcilla

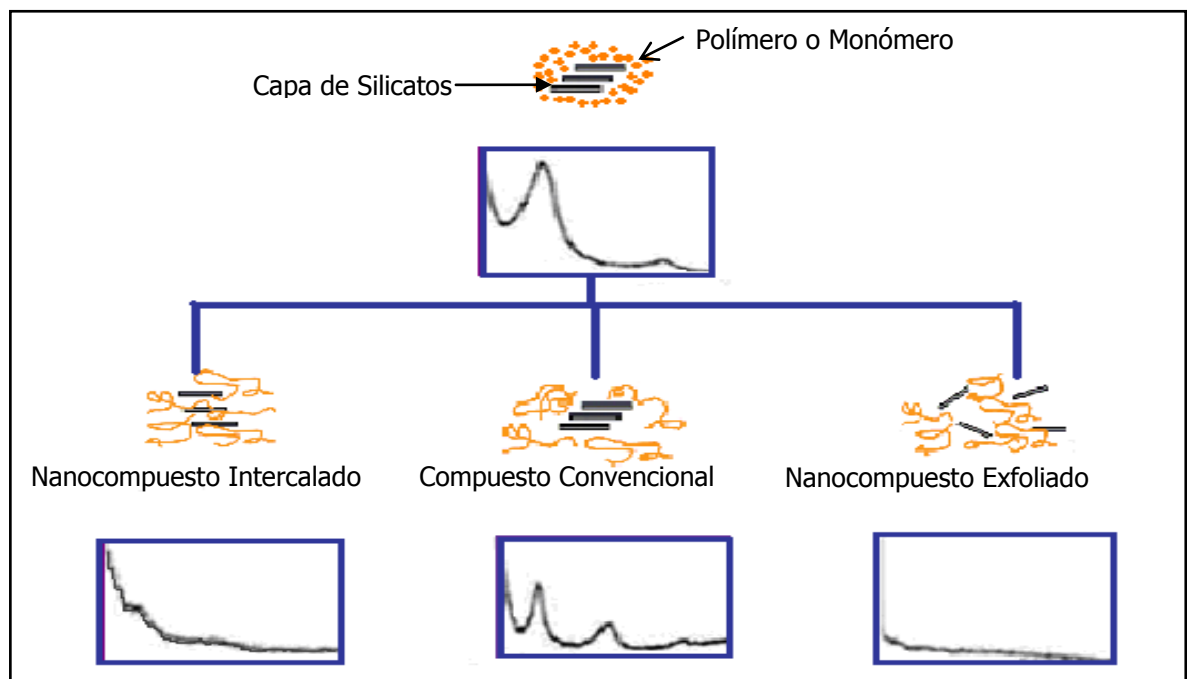
En general, el grado de dispersión de las plaquetas de la arcilla en la matriz polimérica determina la estructura de los nanocompuestos. Dependiendo de la interacción que exista, idealmente se esperan dos tipos de morfologías para polímeros/arcilla, inter-caladas y exfoliadas, cuando no existen estas dos morfologías se da una separación de fases como se observa en la Figura 3.3. La estructura intercalada, es el resultado de la penetración de una sola cadena de polímero en las galerías entre las capas de silicato, lo que resulta en la formación de capas alternas de los compuestos; polímeros y de las capas inorgánicas. Una estructura exfoliada resulta cuando las capas de silicato están completamente separadas y dispersas al azar en una matriz polimérica. Normalmente nanocompuestos exfoliadas son preferibles porque proporcionan una mejora en las propiedades [31].



**Figura 3.3.** Morfologías para Compuesto Polímero/Arcilla.

### 3.2.5.- Técnicas utilizadas para la caracterización de Nanocompuestos Polímero-Arcilla

En el desarrollo y la optimización de los nanocompuestos, es necesario conocer la exfoliación de la arcilla dentro de la matriz polimérica, en la literatura se ha reportado diversos métodos de caracterización que determinan el grado de exfoliación o intercalación. La técnica de Difracción de rayos-X (WAXD) y el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), son en general los dos análisis que se han utilizado para establecer la estructura de los nano-arcillas. La técnica de Difracción de rayos-X permite calcular la distancia entre las capas de las arcillas y el grado de cristalinidad, además determinar la morfología del nanocompuestos, es decir identifica si el tipo de estructura; intercalados o exfoliados. En la Figura 3.4, se muestra de forma simplificada el tipo de grafico de dispersión que se obtiene en función del tipo de nanocompuesto [32-35].



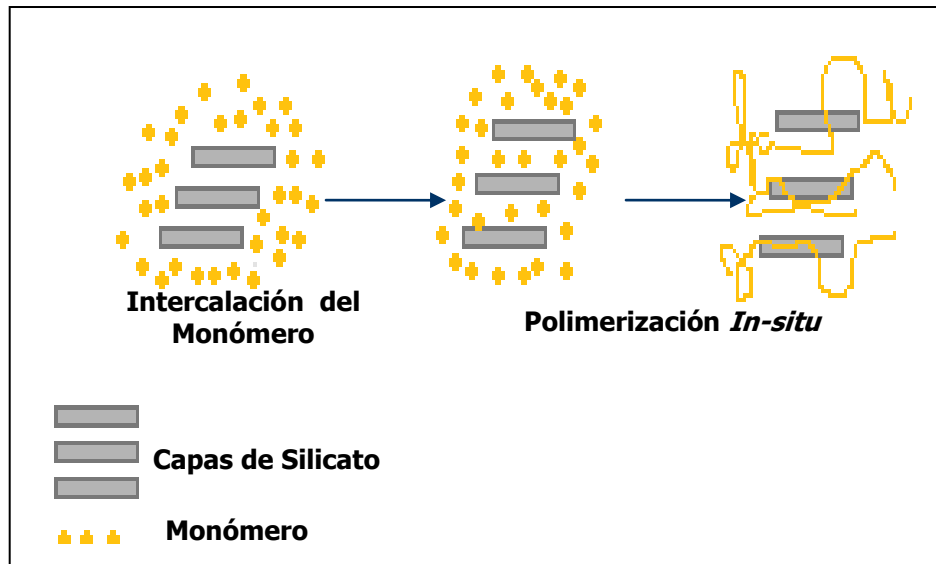
**Figura 3.4.** Patrones de difracción de rayos-X, esperados para diferentes estados de dispersión de la arcilla en el polímero.

### 3.2.6.-Método para Sintetizar los Nanocompuestos Polímero-Arcilla

El interés de la elaboración de un nanocompuesto, es lograr la exfoliación de las capas del silicato en la matriz polimérica. Para esto han sido reportados diversos métodos en la literatura, los más comunes para sintetizar nanocompuestos son; polimerización *in-situ*, mezclado o intercalación en disolución y mezclado en fundido.

#### 3.2.6.1.- Método *in-situ*

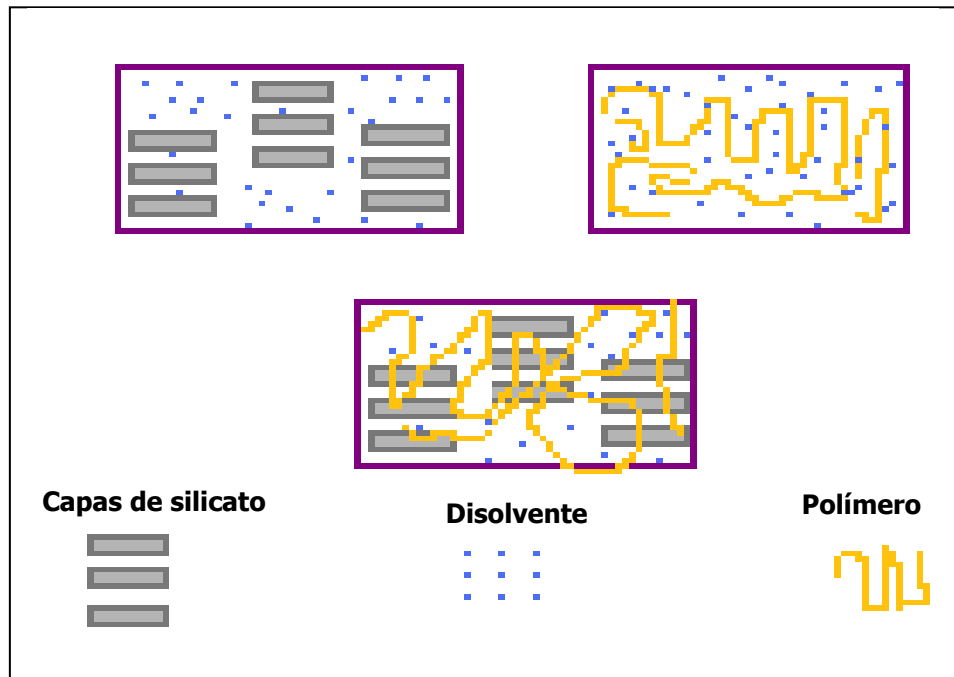
En el método de Polimerización *in-situ*, primero se obtiene la dispersión de la carga inorgánica a escala nanométrico en el monómero, después surge la polimerización, tanto dentro como fuera de las galerías de las arcillas lo que permite la formación de las cadenas poliméricas entre las láminas intercaladas. El inicio de la reacción de polimerización se lleva a cabo por el calor o por la radiación, o la difusión o la colocación de un iniciador adecuado entre las capas de la arcilla, a continuación en la Figura 3.5, se muestra esquemáticamente la obtención del nanocompuesto por este método [36-37].



**Figura 3.5.** Representación Esquemática de la obtención del Nanocompuestos Polímero-Arcilla, por polimerización *In-situ*.

### 3.2.6.2.- Método Mezclado en Disolución

El segundo método consiste en la intercalación o en la mezcla de polímero en disolución (Figura 3.6).

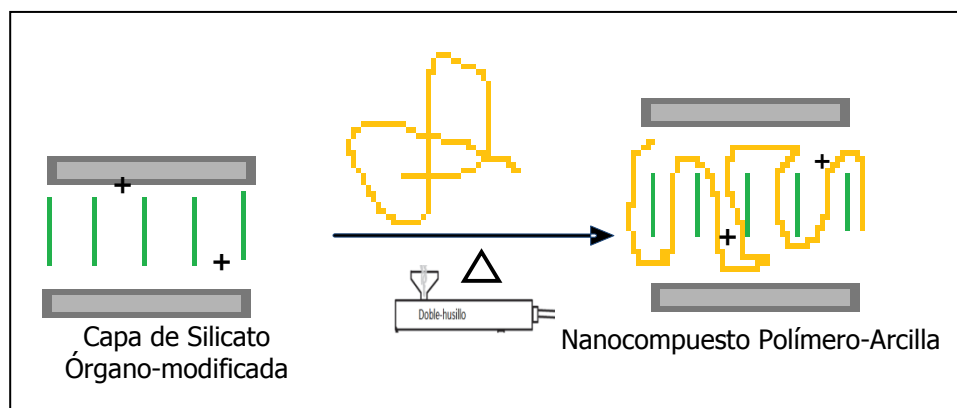


**Figura 3.6.** Representación Esquemática de la obtención del Nanocompuestos Polímero-Arcilla, por el método, mezclado en disolución.

Este método requiere un disolvente adecuado que pueda disolver el polímero y ensanchar las capas del silicato. Cuando la capa del silicato está dispersa en una disolución de polímero, las cadenas del polímero se intercalan y se desplaza al disolvente dentro de la galería del silicato. El nanocompuesto se obtiene tras la eliminación del disolvente, ya sea por la evaporación o por precipitación del polímero [38]. La mezcla en disolución puede ser un buen método para obtener una considerable dispersión de la nanoarcilla, pero también puede presentar problemas al medio ambiente. Por estas razones, el mezclado en fundido ha resultado ser el más utilizado para la preparación de nanocompuestos polímero/arcilla.

### 3.2.6.3.- Método Mezclado en Fundido

El último método es intercalación o mezclado en fundido (Figura 3.7). Desde 1993 se reportan estudios de la facilidad de mezclado en fundido por Vaia y colaboradores [39, 40], que estimularon el interés por materiales Nanocompuestos.



**Figura 3.7.** Representación Esquemática de la obtención del Nanocompuestos Polímero-Arcilla, por el método, mezclado en Fundido.

El mezclado en fundido se ha convertido en el método principal para preparar Nanocompuestos a base de polímero y arcilla, debido a que no daña el medio ambiente, es económico y simple. Vaia y Giannelis [41-43], estudiaron lo asociado con la elaboración de los nanocompuestos a través de la intercalación en fundido. Según los autores, los polímeros que contienen grupos polares capaces de formar interacciones química, como puentes de hidrógeno o también interacciones de Lewis, que es un enlace que se establece entre moléculas capaces de generar cargas parciales, además cuanto mayor sea la polaridad o la hidrofiliidad del polímero; es posible la intercalación [43]. El método consiste en la preparación polímero/arcilla a través de la fusión mediante el uso de un mezclador interno o de un extrusor de doble husillo. Un suficiente tiempo de residencia en el extrusor es clave para la obtención de una suficiente dispersión y de laminación [44, 45], además de las variables de transformación, es decir la adecuada temperatura y velocidad del tornillo ayuda a la dispersión mejorando las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos. Este procesamiento es el convencional, al fundir el polímero para después incorporarle las partículas de arcilla a menudo conduce a una morfología donde las cadenas de polímero se intercalan dentro de las plaquetas. Sin embargo este proceso es menos eficaz para reforzar

al polímero, debido a la pobre exfoliación, pero incluso esa parcial exfoliación puede mejorar significativamente las propiedades del polímero, y puede ser suficiente para muchas aplicaciones la mayoría de las industrias optan por este método.

### **3.2.7.- Aplicaciones de los Nanocompuestos Polímero-Arcilla**

Durante la última década, el interés en los nanocompuestos polímero-arcilla ha ido en aumento tanto en el mundo de la industria y en el académico, debido a que mejora las propiedades físicas, químicas y mecánicas, además de su bajo costo y alto rendimiento para algunas aplicaciones comerciales. Un mercado con enorme potencial es la industria automotriz, donde una mayor resistencia a la flama y estabilidad térmica, pero sobre todo un incremento de la ligereza y de la tenacidad, hace de los nanocompuestos una opción atractiva para aplicaciones tales como parachoques, salpicaderos e incluso en aplicaciones para el interior. También se han desarrollado nano-cargas específicas para la fabricación de nanocompuestos con plásticos de uso extendido en el sector del envase y envolturas de alimentos, tales como poliolefinas, poliamidas, etc.

### **3.3.- Nanopartículas Metálicas**

Las nanopartículas de metales de transición, tales como Ag, Au, Cu, Pt, Pd, son materiales importantes especialmente por las diversificadas aplicaciones debido a sus peculiares propiedades como; óptica, magnética, también propiedades electrónicas [46-48].

Entre todos los compuestos de polímero/metal, los nanocompuestos de plata presentan importantes aplicaciones en la tecnología de materiales como los materiales ópticos [49], materiales antibacterianos [50,51], nano-sensores químicos [52]. Sin embargo, un importante reto técnico es la dispersión efectiva de nanopartículas de plata en la matriz polimérica a un nivel nanométrico, porque la energía de la superficie de pequeñas partículas de plata es muy alta y tienden a aglomerado durante la mezcla [48].



### 3.3.1.-Nanopartículas de Plata

Los sistemas poliméricos pueden presentar contaminación microbiana y esto representa un riesgo de infección en utensilios o equipos plásticos de hospital, dental y empaques de comida por lo que ha surgido una creciente necesidad de la innovación de polímeros con actividad antimicrobiana. Hoy en día las nano-partículas de iones de Ag son utilizadas como agentes antibacterianos y antifúngicos, que se han venido usando en la industria del plástico como inhibidores del crecimiento de hongos y bacterias.

Una de las formas de introducir los iones de plata en los plásticos es mediante el uso de un material inerte que funcione como transportador de iones; por ejemplo, el dióxido de titanio y las zeolitas. Otra forma de introducir la plata es directamente en forma de nanopartículas [53].

### 3.3.2.- Síntesis de Nanopartículas de Plata

El método más común para la preparación de las partículas de metales, debido a su sencillez y efectividad, es el método de reducción en la fase líquida de sales de metales como; nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), cloruro de paladio II ( $\text{PdCl}_2$ ), etc., que actúan como agente precursor. Básicamente se emplea como agente reductor el gas hidrógeno [54, 55], hidracina hidratada ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  24-36% m/m) [56, 57], o borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) [58, 59], el ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) [55] y solventes oxidables tales como los alcoholes (ROH) [60, 61]. La Tabla 3.1 contiene una lista de los reactivos más comúnmente empleados en la reducción de sales de plata [62].

Los agentes estabilizantes son principalmente polímeros de bajo peso molecular que tienen la capacidad de ser absorbidos por la superficie de las nanopartículas y formar así una capa protectora que prevenga su aglomeración [63]. Ejemplos de agentes estabilizantes son la poli (vinil pirrolidona), el poli (vinil alcohol), y el poli (metil vinil éter).

**Tabla 3.1.** Algunos métodos de síntesis de nanopartículas de plata en disolución.

Precursor	Reductor	Estabilizante
AgNO <sub>3</sub>	Citrato	X
AgNO <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	X
AgNO <sub>3</sub>	Ácido Ascórbico	X
AgNO <sub>3</sub>	Poliolios	Polivinilpirrolidona
AgNO <sub>3</sub>	β-D-glucosa	Almidón
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Azúcares	X
AgNO <sub>3</sub>	DMF	Aminopropiltriethoxisilano
AgNO <sub>3</sub>	DMF	Polivinilpirrolidona
Ag(COOR)	Termólisis	X
Ag(COOCH <sub>3</sub> )	Acetaldehído	Hexadecilamina
Ag(COOCH <sub>3</sub> )	Oleilamina	Oleilamina
AgNO <sub>3</sub>	Ácido Ascórbico	Bromuro de cetil trimetil amonio
AgNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	Bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio

### 3.3.2.1.- Método de Reducción Química.

El método de reducción química para formar nanopartículas de plata consiste en tres sencillos pasos. El primer paso es la reducción de los iones de plata mediante el uso de agentes reductores. El segundo paso es la formación de núcleos, que se forman debido a que la concentración de Ag<sup>0</sup> alcanza un valor crítico y se vuelve termodinámicamente inestable. El tercer paso es el crecimiento de los núcleos recién formados. Después de que los núcleos se formaron en la solución, éstos crecen vía deposición de átomos de Ag<sup>0</sup> sobre la superficie sólida del núcleo. Este crecimiento de los núcleos genera finalmente las NPs de plata [64].

Las reacciones de reducción química por lo común involucran la reacción de una sal de plata con un agente reductor de acuerdo a la siguiente reacción:





El  $2\text{AgOH}$ , es producto de la reacción de nitrato de plata e hidróxido de amonio ecuación 3.1, es un compuesto inestable, con el tiempo tienden a convertirse en  $\text{Ag}_2\text{O}$ , que es de color café casi negro (ecuación 3.2). Posteriormente en la ecuación 3.3, se forma el complejo plata amoniaco:  $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , en la disolución, observándose la formación del espejo de plata. Finalmente el Etilenglicol reduce el complejo, obteniendo así la plata metálica.

### 3.2.2.2.-Propiedades Antibacteriales de los Iones de Plata

La mayoría de los agentes antibacterianos como sales de amonio cuaternario, soluciones de sales metálicas, y los antibióticos, son tóxicos o poco eficaces, por lo que no son aptos en algunas aplicaciones como en empaques de alimentos o de salud, y textiles. Por el contrario, la plata es un desinfectante que puede reducir muchas infecciones bacterianas de manera significativa. Como un recurso natural y de características únicas, actualmente la plata atrae cada vez un poco más el interés de científicos e industriales y de campos tan diversos como la química, la medicina, la biotecnología, ciencia de los alimentos y la ciencia textiles [65-67].

Varios estudios han sido realizados para explicar las propiedades antibacterianas de los iones  $\text{Ag}^+$  respecto a las bacterias. Los nanocompuestos a base de polímeros y nanopartículas de plata se han reportado que tienen propiedades antibacterianas [68, 69].

Se cree que el mecanismo del efecto antibacteriano de iones de plata sobre la bacteria, consiste en que los iones de plata atacan y matan a las bacterias [70]. Se ha propuesto que los iones de plata interactúan fuertemente con los grupos tiol de las enzimas vitales y las inactiva [71, 72].

Además, la evidencia experimental sugiere que el ácido desoxirribonucleico (ADN), que contiene instrucciones genéticas, pierde su habilidad de reproducción una vez que las bacterias han sido tratadas con los iones de  $\text{Ag}$  [73, 74]. Los iones plata además de interactuar con los grupos tiol, también pueden interactuar con otras funcionalidades químicas como grupos carboxílicos, hidroxilos, imidazoles, índoles, fosfatos y aminas [75].

En resumen, los iones de plata interfieren con la reproducción celular al atacar el ADN, dañar la pared celular y atacar las proteínas y enzimas vitales para la respiración y alimentación de las bacterias. Estos tres tipos de ataque sobre la bacteria hacen que sea casi imposible que ésta desarrolle una resistencia biológica.

Los iones de plata son un potente agente bactericida capaz de matar alrededor de 650 organismos causantes de enfermedad [76, 77], algunas de las bacterias más importantes que elimina se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Bacterias que son eliminadas por iones  $Ag^+$ .

<b>Bacterias Grampositivas</b>	<b>Bacterias Gramnegativas</b>
Bacillus cereus	Acinetobacter calcoaceticus
Bacillus mycoides	Enterobacter aerogenes
Bacillus subtilis	Escherichia coli
Brevibacterium ammoniagenes	Klebsiella pneumoniae
Corynebacterium pseudodiphtheriticum	Proteus vulgaris
Enterococcus faecalis	Pseudomonas aeruginosa
Micrococcus luteus	Providencia rettgeri
Staphylococcus aureus	
Streptococcus Pyogenes	

### 3.3.2.3.- Efecto bactericida de las Nanopartículas de Ag

El tamaño extremadamente pequeño de las nanopartículas de plata les hace exhibir propiedades diferentes a las de las partículas de mayor tamaño. Las nanopartículas de plata poseen un área superficial por unidad de volumen muy grande, lo cual les permite interactuar muy fácilmente con otras partículas e incrementar así su eficiencia antimicrobial.

La actividad antimicrobial de las nanopartículas de plata depende de la liberación de iones de plata  $Ag^+$  a un ambiente patogénico esta liberación depende de la oxidación de la plata en estado elemental a las

especies activas  $Ag^+$ , lo cual es posible mediante la interacción de la plata con las moléculas de agua. La alta área superficial por unidad de volumen que poseen las nanopartículas de plata es muy importante debido a que incrementa la velocidad a la cual los iones de plata se liberan.

El factor clave en el diseño de materiales poliméricos que contienen nanopartículas de plata está en lograr una liberación constante y prolongada de iones plata a una concentración biocida (0.1 ppb) [78].

### 3.4.- Aplicaciones Antibacteriales de Nanocompuestos Polímero-Plata

Existen diversos productos que contienen nanopartículas de plata que podemos encontrar actualmente y estos productos van en aumento. Una de las aplicaciones más importantes es su incorporación en matrices poliméricas para la fabricación de recipientes antimicrobianos y la conservación de alimentos, la fabricación de recubrimientos antimicrobianos.

Otros productos que pueden contener nanopartículas de plata incluyen dispositivos médicos, marcapasos, válvulas de corazón artificiales y catéteres. Las nanopartículas de plata también se utilizan para el aseo e higiene personal como jabones, cremas limpiadoras y suavizantes para la ropa. También existen atomizadores de nanopartículas de plata para desinfectar y quitar el mal olor de las superficies de la cocina y baños.

### 3.5.- Agentes de Acoplamiento

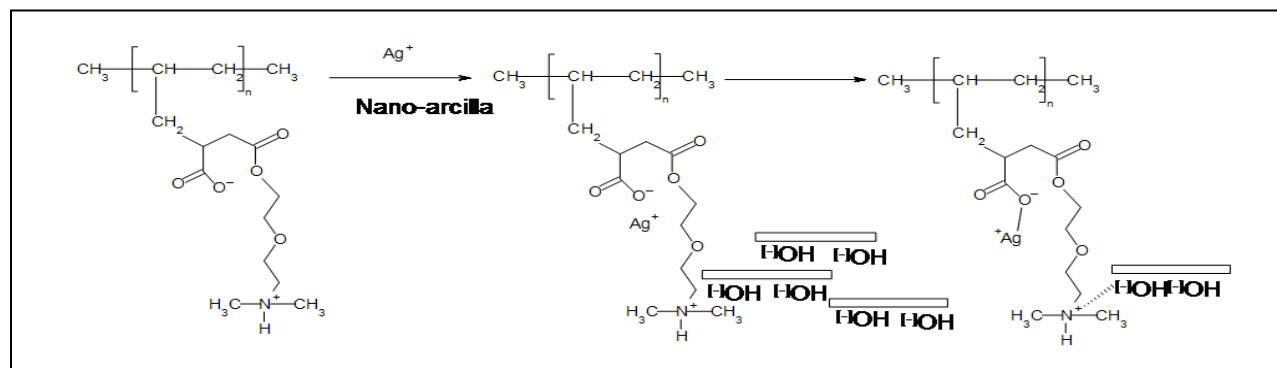
Las Poliolefinas modificadas con grupos polares se han venido usando extensivamente como agentes de acoplamiento o como agentes compatibilizantes las cuales normalmente se obtienen mediante el injerto de monómeros con funcionalidades polares, tales como el anhídrido maléico (*AM*), ácido Itacónico (*AI*), glicil metacrilato (*GMA*) entre otros y sus derivados, siendo el *AM* el más utilizado para estos fines [78, 79]. El ácido Itacónico o ácido metileno succínico, es un ácido di-carboxílico que normalmente se obtiene de la fermentación a gran escala de desechos agrícolas tales como melazas, que es un sub-producto de la industria azucarera. Pocos ácidos son producidos en la naturaleza por microorganismos que le dan características no tóxicas opuestas al anhídrido maléico. Debido a su doble

funcionalidad este ácido y sus derivados ofrecen muy interesantes posibilidades como monómeros en la funcionalización de poliolefinas.

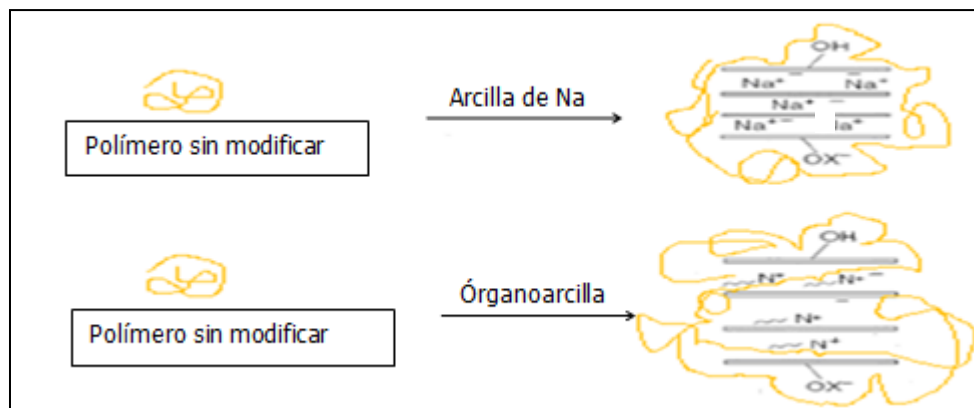
En algunas investigaciones se describen la modificación del PE con *AI*, utilizándolos como agentes de acoplamiento en nanocompuestos de poliolefinas-arcilla. Han reportado una eficiente exfoliación en estos sistemas, esto podría estar relacionado con las interacciones polares y químicas que se producen entre los grupos carboxílicos y los grupos polares de la organoarcilla [80, 81]. Recientes publicaciones describen la elaboración de dos nuevos tipos de agentes de acoplamiento, partiendo de la modificación química del Polietileno injertado con Ácido Itacónico y anhídrido maleico, para después adicionar el D o el amino-alcohol, para formar dos nuevos agentes de acoplamiento: PEG*AI*/D y PEG*AI*/MD. El dimetil amino (D), es una amina terciaria la cual consta de una amina que contiene un grupo hidroxilo ( $-OH$ ) y un grupo amino ( $-N$ ), estos dos grupos presentan una rápida actividad, por lo que son capaces de reaccionar con diversos grupos polares [80, 81]. Poliolefinas funcionalizadas comúnmente se obtienen por la reacción del polímero con el monómero en presencia de un iniciador para obtener un polímero funcionalizado con cadenas afines que pueden entrecruzar a la matriz polimérica y a su vez promover interacciones polares con los grupos injertados al polímero y los grupos hidroxilo o grupos polares presentes en la superficie de la arcilla funcionalizada [82-86]. La arcilla permite una mejor interacción química y física, entre la organoarcilla y el polímero en los nanocompuestos híbridos, sin embargo no la dispersión de las partículas de plata. Además los polímeros no polares, como las poliolefinas, desfavorecen estas interacciones, a causa de la pobre difusión de la arcilla en el polímero. Igualmente las nanopartículas de plata debido a que existe una incompatibilidad química con la matriz polimérica, resultara una pobre dispersión de las NPs de Ag dentro de la matriz. Por este motivo se añade un agente de acoplamiento que tiene como propósito promover interacciones químicas para la unión o la adherencia de los componentes en una mezcla.

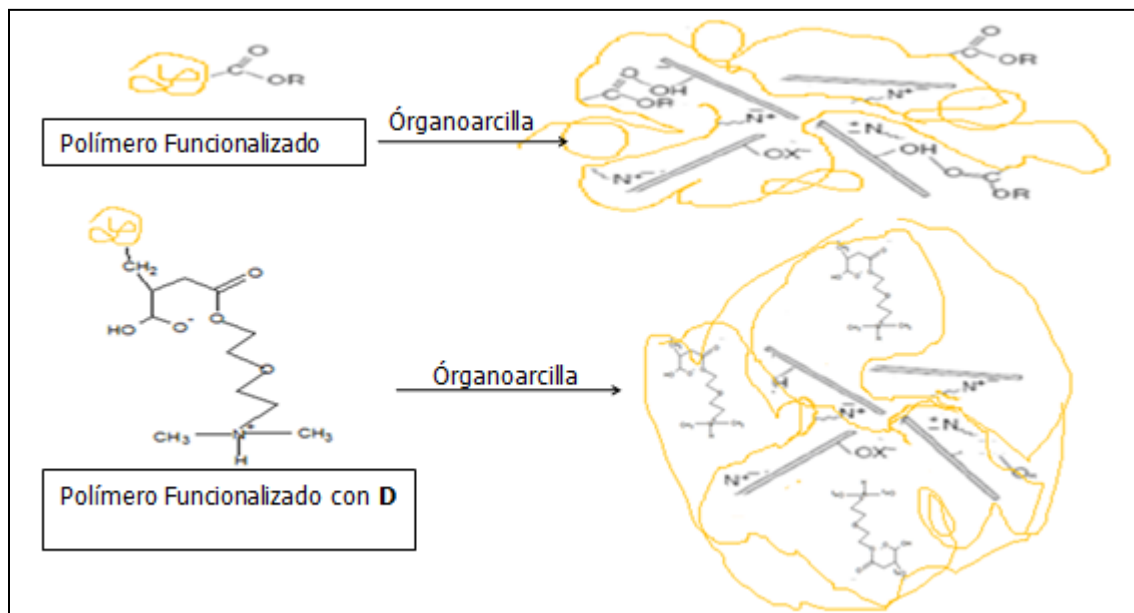
El agente de acoplamiento interactúa con la arcilla a través de la vinculación entre sus grupos funcionales polares y el oxígeno de la arcilla [56], publicaciones recientes han coincidido, en la formación de puentes de hidrógenos, entre el grupo OH presente en la superficie de las capas de la organoarcilla y los grupos carbonilos de la poliolefinas funcionalizadas como se muestra en la Figura

3.9, por lo que, estas fuertes interacciones proporcionan propiedades mejoradas [58-59]. Se pretende que mediante el uso de PEG<sub>A</sub>ID y PEG<sub>A</sub>MD como dos novedosos agentes de acoplamiento que además de formar interacciones con la arcilla a través de grupos polares, también forme interacciones químicas con los iones de plata como se esquematiza en la reacción de la Figura 3.8.



**Figura 3.8.** Esquema propuesto de interacciones de agente de acoplamiento con la arcilla y con los iones Ag.





**Figura 3.9.** Interacciones organofílicas y polares en las morfologías de los compuestos.

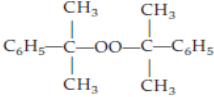
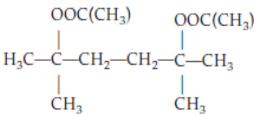
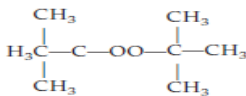
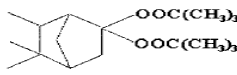
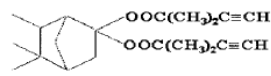
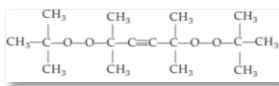
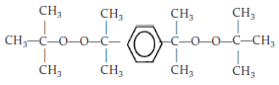
### 3.5.1.- Preparación de Polímeros Funcionales

Los polímeros funcionales o en específico las poliolefinas funcionalizadas, con cantidades controladas de los grupos polares, pueden obtenerse ya sea por copolimerización catalítica de los monómeros o por la modificación de la macromolécula por la adición de una sustancia química mediante extrusión reactiva, obtenido por una reacción de radicales libres estas reacciones son a muy altas temperaturas y a gran volumen.

Los peróxidos se caracterizan, por tener una estructura asimétrica que facilita su descomposición, reaccionando con las cadenas de la poliolefinas, formado radicales, posteriormente inicia el injerto. Algunos peróxidos se muestran en la siguiente Tabla [88].



**Tabla 3.3.** Características Principales de algunos Peróxidos [88].

Peróxidos	Abreviatura Comercial	Estructura Química
<i>Peróxido de Dicumilo</i>	DCP	
<i>2,5-Dimetil-2,5-di(ter-butil peróxi)-hexano</i>	L-101	
<i>Ter-Butil peróxido</i>	TBP	
<i>2,2-di(ter-butil peróxi)- 5,5,6-trimetil biciclo[2.2.1] heptano</i>	D-1	
<i>2,2-di(3-metil-1-buteno-3-peroxi)-5,5,6-trimetil biciclo[2,2,1] heptano</i>	D-2	
<i>2,5-Dimetil-2,5-di(tert-butil peróx)-hexano-3</i>	L-130	
<i>Di (tert-butil peróxi-isopropil)-benceno</i>	P-14	

El compuesto más comúnmente utilizado para la funcionalización de las macromoléculas es el anhídrido maléico [88, 89], también se han reportado estudios con Maleato de dibutilo, fumarato de dietilo y Anhídrido Itacónico [90, 91]. La funcionalización en el estado fundido presenta algunas limitaciones debido a la baja reactividad de las poliolefinas, es decir la degradación se ve favorecida por el aumento en las ramificaciones de la cadena principal. Por este motivo se ha recomendado realizar el injerto bajo atmósfera de nitrógeno y después del injerto agregar un antioxidante, que sea capaz de inhibir la degradación [76], algunos antioxidante se muestran en la Tabla 3.4.

### 3.6- Generalidades del Polietileno

El polietileno, es uno de los polímeros más comunes y de alta producción mundial, se produce en tres grados principales; de baja densidad PEBD, polietileno de alta densidad PEAD y polietileno lineal de baja densidad PELBD [92].

#### 3.6.1.- Polietileno de Baja Densidad (PEBD)

El PEBD, es un plástico translucidos de textura cerosa, suave y flexible debido a su baja cristalinidad, presenta buena resistencia al impacto. El PEBD se produce en reactores de alta presión y altas temperaturas (15 000 a 50 000 psi y 350° C) usando peróxidos como iniciadores obteniendo un polímero de tipo ramificado. Algunos datos característicos del PEBD se presentan en la Tabla 3.5[92].

**Tabla 3.4.** Características Principales de los Estabilizadores [93].

Nombre Comercial	Punto de fusión (° C)	Estructura Química
<i>Benzone OA</i>	160	<p>R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> till C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></p>
<i>Irganox 1010</i>	122	
<i>Agidol 1</i>	70	
<i>Irganox 1076</i>	273	

**Tabla 3.5.** Propiedades del PEBD.

<b>Propiedad Física</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de transición Vítrea	-110° C
Temperatura de fusión	107-115° C
Cristalinidad	50%
Densidad	0.912-0.925 gr/cc

### 3.6.1.1.- Principales aplicaciones del Polietileno de Baja Densidad

Sus principales usos se encuentran en el empaque de alimentos, películas industriales, películas agrícolas, es decir en acolchado e invernaderos, tubos y mangueras, bolsas de supermercado, artículos del hogar, juguetes, etc.

### 3.6.2.- Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

Comparado con el PEBD, el PEAD es más rígido, posee un módulo de tensión y una resistencia química mayores. Es más opaco y presenta mejores propiedades barrera. Debido a su alta cristalinidad el PEAD presenta una resistencia al impacto menor que el PEBD. Su producción es en reactores de baja presión utilizando catalizadores específicos (Ziegler-Natta), a temperaturas medias (50 a 70° C). En este proceso es necesario el uso de un disolvente, para producir una estructura química lineal característica del PEAD<sup>[92]</sup>. Algunos datos característicos del PEAD, se presentan en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Propiedades del PEAD.

<b>Propiedad Física</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de transición Vítrea	-110° C
Temperatura de fusión	130-138° C
Cristalinidad	80-90%
Densidad	0.94-0.965 gr/cc

### 3.6.2.1.– Principales Aplicaciones del Polietileno de Alta Densidad

Sus principales usos son en recipientes, contenedores, tuberías, recubierta de cable, película para empaque, artículos del hogar, juguetes etc.

### 3.6.3.– Polietileno lineal de Baja Densidad (PELD)

Es un polímero con características intermedias entre el PEBD y PEAD, la rigidez, el modulo de tensión y la resistencia química de este material depende del grado de cristalinidad, el cual se controla relativamente fácil con la concentración y la longitud del co-monómero. Comparado con el PEBD y PEAD presenta algunas propiedades mejoradas, como son resistencia química y resistencia al rasgado. El PELBD, se produce por un proceso similar al PEAD, es decir a baja presión y bajas temperaturas utilizando catalizador Ziegler-Natta. En la producción del PELBD, se requiere de otro monómero de baja concentración además del etileno. El polímero que se obtiene es de estructura lineal con ramificaciones de longitud controladas, esta longitud depende del co-monómero utilizado [94]. Algunos datos característicos del PELBD son presentados en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Propiedades del PELD.

<b>Propiedad Física</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de Transición Vítrea	-110° C
Temperatura de Fusión	120-130
Cristalinidad	50-60%
Densidad	0.92-0.94 gr/cc

#### 3.6.3.1.– Aplicaciones del Polietileno Lineal de Baja Densidad

La mayor aplicación del PELBD, es en el sector del envase y empaque, especialmente como película, según la variedad de productos y volumen consumido, gracias a su buena resistencia al impacto a bajas temperaturas, resistencia de tensión, propiedad barrera a la humedad y termo-sello, entre muchas otras [94].

### 3.7.- Nanocompuestos Polímero-Plata-Arcilla

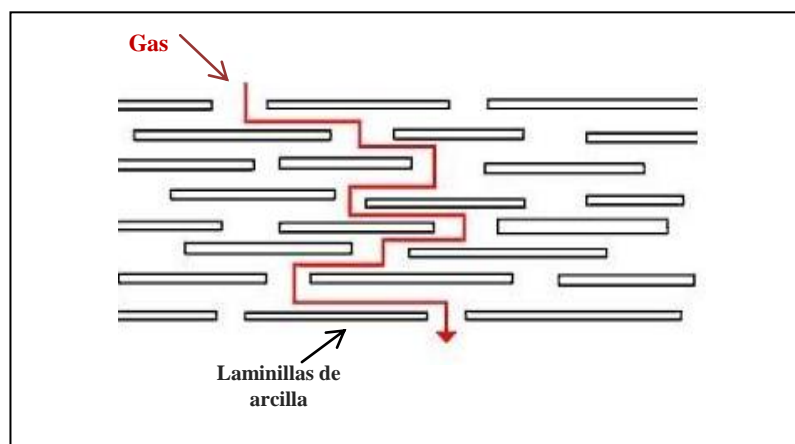
Existen diversos métodos de síntesis para obtener las nanopartículas de plata, como se mencionó en secciones anteriores, actualmente podemos encontrar diversos y actuales estudios de investigación. Como el análisis que elabora Travan y colaboradores [96], el cual describe la incorporación las NP-plata a una matriz polimérica de Chitlac un polisacárido derivado del quitosano, que además de obtener eficientes resultados antimicrobianos, también encontró que Chitlac, debido a la presencia de aminas, actúa como un eficiente ligando para estabilizar las NP-Ag. Incluso se ha reportado la existencia de un enlace de coordinación entre las nanopartículas de plata y una poliamida (HPAMAM-NH<sub>2</sub>), a través de sus grupos aminos. Esto se debe a los electrones no enlazados de las aminas que pueden ser donados a la plata metálica y formar un complejo estable polímero/Ag como el artículo escrito por Zhang y Colaboradores [97].

De acuerdo con estos resultados, se puede asumir que el nitrógeno actúa como un ligando eficiente para estabilizar las NPs de plata. Además se ha reportado la síntesis de nanopartículas de plata mediante la reducción química, utilizando AgNO<sub>3</sub> y glucosa, como un precursor de la plata y como agente pasivante, respectivamente, como el artículo escrito por Mansor y colaboradores [98], donde sintetizan nanopartículas de plata en el espacio interlaminar de la arcilla, los resultados que publicaron estos autores demostraron que la arcilla actúa como un soporte sólido, por lo que se aumenta la eficiencia de la dispersión de las nanopartículas de plata y obteniendo un compuesto arcilla-plata que se puede utilizar en aplicación antibacteriana. Un estudio muy similar es el reportado por Shameli y colaboradores [99], donde también sintetiza nanopartículas de plata, dentro de las capa de láminas de silicato (Montmorillonita), observando que la plata desplaza principalmente al elemento sodio componente de la arcilla e incluso se obtiene un incremento en el espacio interlaminar de la arcilla.

En pocas investigaciones se ha discutido la aplicación del ultrasonido en la síntesis de nanopartículas de plata mediante el método de reducción química. Por otra parte se ha reportado [100], que los nanocompuestos (polímero-arcilla) presentan excelente desempeño, en las propiedades de barrera contra gases (oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono). Estos estudios han mostrado que las mejores

propiedades de barrera se obtienen en nanocompuestos totalmente exfoliados es por esto que ha surgido la necesidad de estudiar nuevos agentes de acoplamiento. Esta mejora en propiedades de barrera puede explicarse por la inducción de una trayectoria más tortuosa o con más laberintos del gas a través de las laminillas de la arcilla exfoliadas en el polímero (Figura 3.10).

Las excelentes propiedades de barrera de los nanocompuestos polímero-arcilla, representan un incremento considerable en la vida de anaquel de muchos productos empacados. Esto los hace muy aceptados en aplicaciones en la industria de empaqueo en películas transparentes, en contenedores de bebidas, carnes procesadas, cereales, jugos, productos perecederos, cerveza y bebidas carbonatadas entre otras. Si estos sistemas se les agregan las nanopartículas de plata, dando un nuevo auge a las aplicaciones de estos materiales. Partiendo de estas publicaciones se plantea este trabajo de investigación.



**Figura 3.10** Camino “Tortuoso” del gas a través de la nanoarcilla exfoliada.

---

#### IV.- HIPÓTESIS

Se espera que proceso de extrusión reactiva, permita obtener un agente de acoplamiento con un mejor desempeño en propiedades Físico-mecánicas. Así también se espera que el método de incorporación de la plata y la arcilla en la matriz polimérica, tenga una efecto en las propiedades de barrera y antimicrobianas del nanocompuesto..

Se espera que los agentes de acoplamiento bi-funcionales (amino-alcohol), le proporcione al PE polaridad que permita una mejor grado de exfoliación de arcilla además y una mejor interacción con los iones de Ag, con el fin de obtener un nanocompuesto híbrido “polímero-arcilla-plata”, con propiedades antimicrobianas y propiedades físico-mecánicas y de barrera a gases.

---

## V.-OBJETIVO

### 5.1.- Objetivo General

- ✓ Estudiar el efecto del uso de nuevos tipos de agentes de acoplamiento bi-funcionales (amino-alcohol) sobre las características físico-mecánicas y antimicrobianas de películas plásticas nanoestructuradas a base de nanocompuestos híbridos polímero-arcilla-plata.

#### 5.1.1.- Objetivo Particulares

- ✓ Establecer el proceso más eficiente para la obtención de los agentes de acoplamiento a partir de la modificación química del PE.
- ✓ Sintetizar NPs de plata mediante la reducción química utilizando la técnica sonoquímica mediante dos métodos: plata-agente (A) y plata-arcilla (B).
- ✓ Determinar el efecto que tiene el contenido de NPs de arcilla sobre su grado de exfoliación y en NPs de plata sobre su grado de dispersión, mediante el uso de un agente de acoplamiento. Así mismo, evaluar el efecto sobre la actividad antimicrobiana, propiedades físico-mecánicas y de barrera gases de estas películas plásticas nanoestructuradas.



## VI.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales utilizados, procesos de transformación y la caracterización de los materiales que se desarrollaron en este trabajo de investigación.

### 6.1.- Materiales

#### 6.1.1.- Resina de Polietileno

La resina que se utilizó en este trabajo de investigación es el Polietileno de Baja Densidad Grado 22004 de PEMEX, con un índice de fluidez de 0.35 – 0.45 g/10 min y con una densidad de 0.9210 – 0.9230 g/cm<sup>3</sup>, este Homopolímero es recomendado para la elaboración de empaque de alta resistencia, ofrece una combinación de buena apariencia visual con una excelente resistencia mecánica, máxima resistencia a fracturas por esfuerzos ambientales (ESCR).

**Tabla 6.1.** Características y Propiedades PE\*.

<b>Propiedades Mecánicas</b>	<b>Valor</b>
Resistencia al impacto	850 g. (cal 50)
Elongación máxima	900%
Resistencia máxima a la tensión	11.8 (1707) MPa (psi)
Módulo de flexión	186 (27024) Mpa (psi)
<b>Propiedades Físicas</b>	<b>Valor</b>
Densidad	0.9210 – 0.9230 g/cm <sup>3</sup>
MFI	0.35 – 0.45 g/10 min.

\*Datos obtenidos de PEMEX

### 6.1.1.2.- Resina Comercial de Polietileno modificada con *AM*

También se utilizó para la elaboración del agente de acoplamiento PE-AMD, la siguiente resina comercial ya modificada PEGAM 4107 de DuPont™ Bynel.

**Tabla 6.2.** Características y Propiedades PEGAM\*.

Propiedades de Proceso	Valor
Temperatura de procesado	235° C
Temperatura de inyección	235° C
Punto de fundido	126° C
Densidad	0.915 g /cm <sup>3</sup>
MFI	0.91g/10 g/10 min.

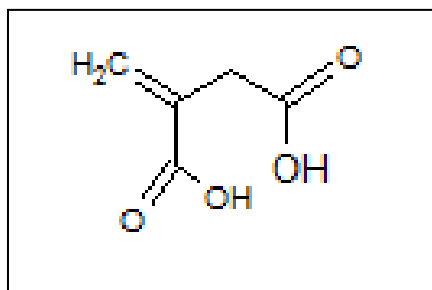
\* Resina de polietileno PE-AM 4107: Proveedor DuPont Bynel

### 6.1.2.- Ácido Itacónico (*AI*)

El ácido itacónico (*AI*), es un ácido carboxílico blanco cristalino obtenido por la fermentación de los carbohidratos. Es soluble en agua, etanol y acetona. Contiene dos dobles enlaces haciendo un sistema conjugado con el grupo carbonilo.

**Tabla 6.3.** Características y Propiedades del Ácido Itacónico (*AI*)\*.

Características	Valor
Pureza	+ 99 %
Formula Química	HOOCCH <sub>2</sub> C(=CH <sub>2</sub> )COOH
Peso Molecular	130.1 g/mol
Densidad	573 g /cm <sup>3</sup>
Punto de Fusión	165° C



**Figura 6.1.** Estructura Química del Ácido Itacónico (AI).

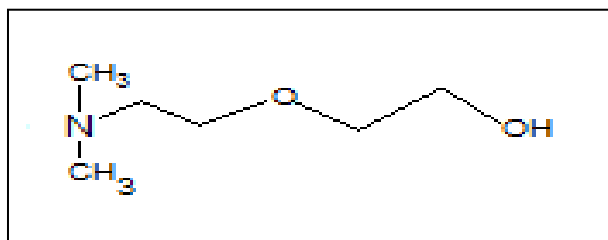
### 6.1.3.- 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (D)

Es una amina terciaria la cual contiene un grupo hidroxilo –OH y un grupo amino –N para que puede reaccionar con los grupos funcionales tales como el hidroxilo, carbonilo y amina.

**Tabla 6.4.** Características y Propiedades del 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (D)\*.

Características	Valor
Pureza	98 %
Formula Química	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
Peso Molecular	139.19 g/mol
<b>Propiedades Físicas</b>	
Densidad	0.954 g /cc
Punto de Fusión	93° C

\*Datos obtenidos de Aldrich



**Figura 6.2.** Estructura Química de 2-[2-(Dimetilamino)-etoxi] etanol (D).

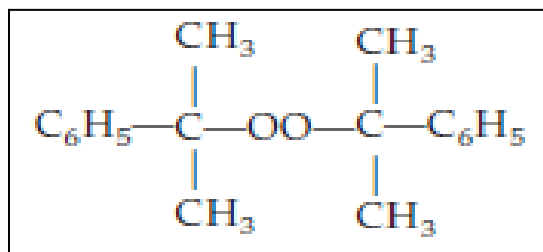
#### 6.1.4.- Peróxido de Dicumilo (DCP)

El Peróxido de Dicumilo, es un sólido blanco a amarillo pálido. Se utiliza como un catalizador a altas temperaturas en una variedad de polímeros, donde actúa como un agente de entrecruzamiento.

**Tabla 6.5** Características y Propiedades del Peróxido de Dicumilo\*.

Características	Valor
Pureza	98 %
Formula Química	$(C_6H_5C(CH_3)_2O)_2$
Peso Molecular	270.37 g/mol
% de [ ] de $O_2$ activos	5.92
Punto de Fusión	39° C

\*Datos obtenidos de Aldrich



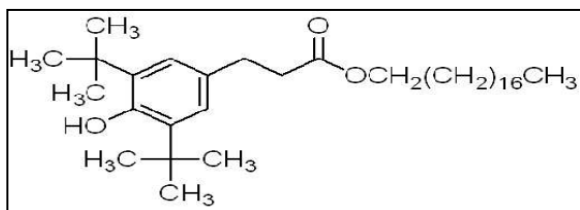
**Figura 6.3.** Estructura Química del Peróxido de Dicumilo.

### 6.1.5.- Antioxidante Octadecyl 3,5-Di-(ter)-butil-4-hydroxy-hydro-cin-namate (Irganox 1076)

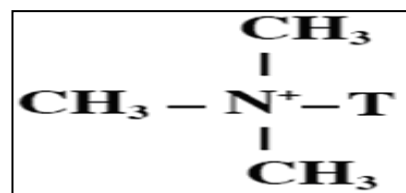
El Irganox 1076, es un antioxidante fenólico impedido estéricamente, muy eficaz, que no colorea en sustratos orgánicos como plásticos, elastómeros, adhesivos, ceras, aceites y grasas, los protege contra la degradación termo-oxidativa. La estructura química del Irganox se muestra en la Figura 6.4 y en la Tabla 6.6 sus principales propiedades.

**Tabla 6.6.** Características y Propiedades del Irganox 1076.

Características	Valor
Pureza	98 %
Formula Química	C35 H62 O3
Peso Molecular	530.86 g/mol
<b>Propiedades Físicas</b>	
Mp	50-55° C
Volatilidad	<0.5 %



**Figura 6.4.** Estructura Química del Irganox 1076.



Donde T: ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14.

**Figura 6.5.** Estructura Química de I.28E.

### 6.1.6.- Arcilla I.28E

La nanoarcilla I.28E, es una Montmorillonita mineral, mejora algunas propiedades térmicas. El I.28E, se presenta como un polvo claro que se dispersa en partículas tan finas que son casi transparentes en un sistema polimérico. La estructura química del I28E se muestra en la Figura 6.5 y en la Tabla 6.7 sus principales propiedades.

**Tabla 6.7.** Propiedades de la arcilla I.28E.\*

Propiedad	Valor
Modificación Orgánica	Octa-decil-trimetil-amina
Densidad	0.42 g/cc
% de Humedad	< 3
Resultado de Rayos-X	$d_{001} = 25.23637 \text{ \AA}$

\*Datos obtenidos de la referencia [101].

Para la síntesis de las nanopartículas se requieren los siguientes reactivos.

### 6.1.7.- Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ )

El  $\text{AgNO}_3$ , es una sal de plata soluble en agua utilizada como precursor para preparar los iones de plata, es un sólido cristalino, tiene un punto de fusión de  $212^\circ\text{C}$ , peso molecular  $169,87\text{ g/mol}$  y una pureza de más del 99% de Scientific.

### 6.1.8.- Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

El  $\text{NH}_4\text{OH}$ , es disolución de amoníaco en agua, incolora de olor fuertemente irritante, tiene un punto de ebullición de  $24,7^\circ\text{C}$ , punto de fusión de  $-72^\circ\text{C}$ , peso molecular de  $35.04\text{ g/mol}$  y una densidad de  $0.894\text{g/cm}^3$  de sigma-aldrich.

### 6.1.9 Etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )

El  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , es un líquido transparente, incoloro, ligeramente espeso, tiene un densidad de  $1.11\text{ g/cm}^3$ , punto de ebullición de  $197.3^\circ\text{C}$ , peso molecular de  $62.07\text{ g/mol}$  y punto de fusión  $-12,9^\circ\text{C}$ , de sigma-aldrich.

## 6.2.- Metodología Experimental

La parte experimental de este trabajo se realizó en tres partes:

#### Etapa 1

- Síntesis de los agentes de acoplamiento por varias etapas empleando un mezclador interno tipo Brabender y por una sola etapa utilizando extrusión reactiva.

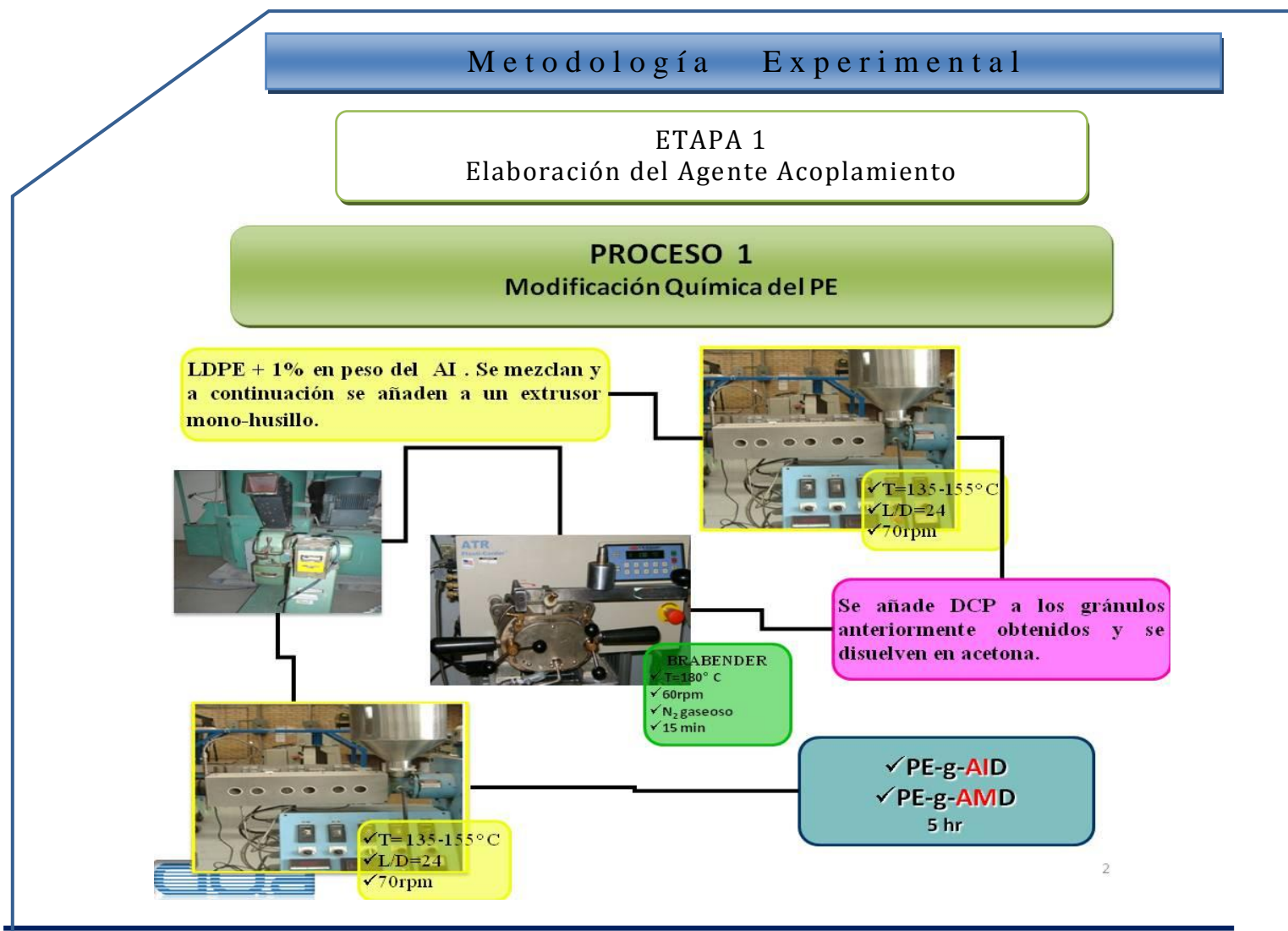
#### Etapa 2

- Síntesis de las nanopartículas de plata (NPs-Ag), se llevó a cabo mediante el empleo de la técnica sonoquímica, mediante dos métodos diferentes. El primer método consiste en realizar esta síntesis y deposición sobre los diferentes agentes de acoplamiento, con el objetivo de

formar un enlace coordinado entre las NPs de Ag y los grupos polares de los agentes y obtener así una mayor distribución de las NPs de plata y de la nanoarcilla en la película de Polietileno. El segundo método consiste en realizar la síntesis y deposición de las NPs de Ag, en las galerías de nanoarcilla I28E, de tal forma que la arcilla actué como un soporte para las NPs de plata.

Etapa 3

- Caracterización de los nanocompuestos híbridos por diversas pruebas y técnicas como: pruebas mecánicas, antibacteriales, estructurales (TEM, XDS, etc.) y propiedades ópticas.



2



**PROCESO 2**  
Modificación Química del PE

LDPE + 1% en peso del AI. Se mezclan y a continuación se añaden a un extrusor mono-husillo.



✓ T= 135-155° C  
✓ L/D=24  
✓ 70rpm

Se añade DCP a los gránulos anteriormente obtenidos y se disuelven en acetona.

Bomba peristáltica  
✓ 1.5 rpm



✓ T= 2 °C



**Doble-Husillo**  
✓ T=150 y 190° C  
✓ 20rpm  
✓ L/D = 29  
✓ 5 min



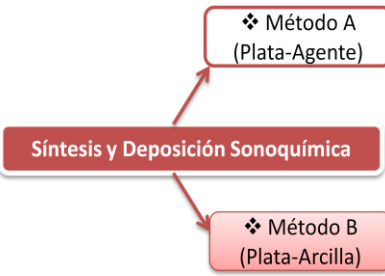
**Mono-Husillo**  
✓ T=145 a 190° C  
✓ 14 rpm  
✓ L/D = 24  
✓ 4 min

✓ PE-g-AID  
✓ PE-g-AMD  
25min.



3

**ETAPA 2**  
*Obtención del Nanocompuesto Híbrido Polímero- Arcilla-Plata*



•La Síntesis de NP-Ag se llevó acabo en presencia de los diferentes Agente de acoplamiento.

•Los diferentes A. de Acop, recubiertos de plata, se cargan en el mezclador interno, para realizar la adición de la arcilla (3 y 5% en peso).

•La Síntesis de NP-Ag, se llevó acabo en presencia de arcilla I28E.

•Los NCs Híbridos obtenidos en disolución, se cargan en el mezclador interno, para realizar una mezcla más homogénea.

**ETAPA 3**  
*Caracterización del Nanocompuesto Híbrido Polímero- Arcilla-Plata*

### 6.3.- Obtención de los diferentes agentes de acoplamiento

La parte experimental de este trabajo se realizó en dos partes; primero la formación de los agentes de acoplamiento, por el proceso de varios pasos y por último la elaboración de estos agentes, mediante un solo paso. Estos dos procesos se describen a continuación.

#### 6.3.1. Modificación química vía Brabender o Proceso 1

##### 6.3.1.1. Obtención del PEgAI/ (Proceso 1)

Para obtener el agente de acoplamiento Polietileno injertado con ácido itacónico mediante el proceso 1 (PEgAI P1), se elaboró previamente, una mezcla física, es decir, los gránulos del PE fueron cubiertos con 1% en peso del AI en polvo y a continuación, el granulado se hace pasar por el extrusor de un solo paso (mono-husillo), a 135-155° C y con un L/D=24 donde se obtuvo el material en forma de gránulos, después se añade el Peróxido de Dicumilo al 0.3% en peso, a los gránulos anteriormente obtenidos se disuelven en acetona, proporcionando una distribución uniforme del peróxido, debido a la continua agitación hasta que se evapore la acetona [102]. En seguida los gránulos se cargan en el Brabender, para realizar la modificación del PE, el tiempo de mezcla fue de 4 minutos a una temperatura de 180° C y una velocidad del tornillo de 50 rpm, mientras se lleva a cabo el injerto se alimentó con N<sub>2</sub> gaseoso. El mezclador es de tipo Batch marca Brabender ATR Plasti-Corder, con una cámara de 70cc y rotores tipo CAM. Este mezclador consiste básicamente en dos rotores que operan girando en direcciones opuestas, la cámara permanece cerrada, la cual se sella con un pistón para alcanzar altos esfuerzos de corte (que éstas a su vez son los que originan un mezclado uniforme).

##### 6.3.1.2. Obtención del PEgAD (Proceso 1)

Para elaborar el agente de acoplamiento 2, mediante el primer método (PEgAD P1), se repiten los pasos y las condiciones del compuesto PEgAI. Posteriormente, cuando ya han transcurrido los 4 minutos en el Brabender y el PE ya se ha funcionalizado con el AI, se le adicionaron el Dimetil amino

(D) (al 2 % en peso, aproximadamente en un plazo de 1 min.), el mezclado continua hasta un lapso de 4 minutos. El tiempo total de la reacción fue de 9 minutos.

### 6.3.1.3. Obtención del PEgAMD (Proceso 1)

El procedimiento para obtener el agente de acoplamiento 3 (PEgAMD P1), fue muy similar a la de los dos primeros agentes de acoplamiento realizados anteriormente, con la diferencia, de que el PEgAM existe comercialmente de DuPont™, el tiempo de mezcla fue de 5 minutos a una temperatura de 180° C y una velocidad del tornillo de 50 rpm, mientras se llevaba a cabo el injerto se alimentó la cámara del Brabender, con N<sub>2</sub> gaseoso se le adicionó el dimetil amino (D), al 2 % en peso.

Una vez terminado el paso de funcionalización, los nuevos materiales PEgAI, PEgAID y PEgAMD, se pasaron a un molino de cuchillas marca Brabender para llevar a cabo la molienda de los mismos. Este molino cuenta con una cámara donde se recolecta el material que ha sido cortado por unas cuchillas tipo S 10/9, las cuales están soportadas en un eje que gira por acción de un motor eléctrico, posteriormente el material pasa a través de una malla seleccionada y el material cae por gravedad en un contenedor. Una vez teniendo los agentes de acoplamiento triturados, se procedió a homogeneizarlos por medio de un extrusor mono husillo, a una temperatura de 190° C con el propósito de obtener un tamaño más uniforme proporcionando.

## 6.3.2. Modificación química vía Extrusión o Proceso 2

### 6.3.2.1. Obtención del PEgAI (Proceso 2)

Una vez que se obtuvo el granulado cubierto al 1% en peso del AI y con una distribución uniforme del peróxido de dicumilo al 0.3% en peso. Este granulado se alimento en una extrusor de un solo paso, el tiempo medio de residencia fue de 4 minutos. Finalmente se obtuvo filamentos del agente de acoplamiento (PEgAI P2), estos filamentos pasan a través de un baño de enfriamiento y se deshumedecen con aire para retirar el exceso de agua de enfriamiento, por último estos filamentos se cortaron en forma de gránulos. Condiciones de proceso se muestran en la Tabla 6.8.

**Tabla 6.8.-** Condiciones de proceso para el extrusor mono-husillo.

Variables		
Temperaturas	Zona 1	140° C
	Zona 2	170° C
	Zona 3	190° C
	Zona 4	190° C
Configuración del tornillo	Estándar	
Velocidad del Husillo	14.5	
Relación L/D	24	

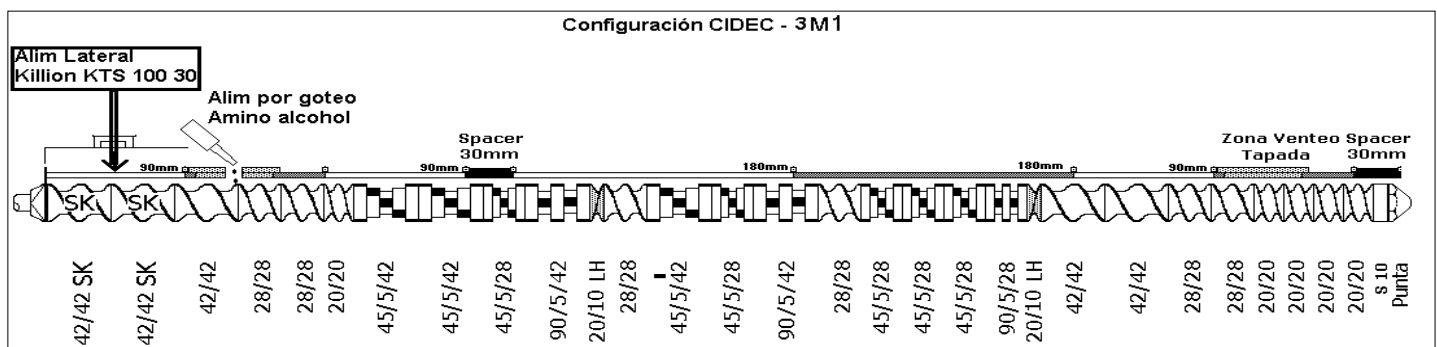
### 6.3.2.2. Obtención del PEgA/D (Proceso 2)

Para obtener el PEgA/D P2, es indispensable partir del compuesto PEgAI, por esta razón, se conecto el extrusor de un solo paso a un extrusor doble husillo, de tal forma que el agente de acoplamiento PEgAI, realizado previamente se alimentara al doble husillo a un estado en fundido, enseguida se adapto una zona en el doble husillo, donde se le podría gotear amino alcohol a una temperatura de 2° C, mediante una bomba peristáltica, esto para asegurarnos de alimentar el 2% en peso de amino alcohol, el tiempo medio de residencia fue de 5 minutos, dando un total de 9 minutos de ciclo.

Las condiciones de proceso en las cuales se llevó a cabo esta modificación química se muestran en la Tabla 6.9. En la Figura 6.6, se muestra la imagen de la configuración que se utilizó en el doble husillo, en el cual se usaron 3 zonas de mezclado que permitieron el suficiente tiempo de residencia para que se llevará a cabo el injerto, la primer zona se diseño para bombeo, ya que en esta zona se realizó el goteo del amino alcohol, la segunda zona de mezclado se adapto con zonas de barrera al flujo, proporcionando un bombeo del material con mayor lentitud, esto con la finalidad de aumentar el tiempo de residencia y mejorar el mezclado, permitiendo así que se llevara a cabo el injerto del amino alcohol en el PE previamente modificado con AI.

**Tabla 6.9.** Condiciones de proceso para el extrusor doble-husillo.

Variables		
Temperatura	Zona 1	150° C
	Zona 2	190° C
	Zona 3	190° C
	Zona 4	190° C
Configuración del tornillo	Diseñada	
Velocidad del Husillo	20 rpm	
Relación L/D	29	
Gasto del extrusor	115 gramos /5 min	
Bomba peristáltica	1.5 rpm	2% en peso de D

**Figura 6.6.** Configuración de husillo.


### 6.3.2.3. Obtención del PEgAMD (Proceso 2)

Para obtener el agente de acoplamiento PEgAMD P2, mediante extrusión, se repite los pasos anteriores, es decir, el mono-husillo es alimentado con los gránulos de PEgAM que existe comercialmente, con el objetivo de fundir el material y alimentarlo al doble husillo, las condiciones de operación tanto para el mono-husillo como para el doble-husillo se muestran en la Tabla 6.8 y 6.9. Lo que se obtuvo del material extruido, fueron dos filamentos de los diferentes PE modificados mediante el extrusor, posteriormente estos filamentos pasan a través de un baño de enfriamiento y se deshumedecen con aire para retirar el exceso de agua de enfriamiento. Para cortar los filamentos se utilizó un peletizador marca Acrapak, modelo 750-31 a una velocidad de granulado del 25%.

## 6.4.- Síntesis y deposición de las nanopartículas de palta (NPs-Ag) y formación de los diferentes nanocompuestos híbridos

Mediante el empleo de la técnica sonoquímica, se realizó la síntesis y depositación de las nanopartículas de plata (NPs-Ag), ésta síntesis, se llevó a cabo en presencia de radiación ultrasónica y se utilizaron dos métodos diferentes que a continuación se describen.

### 6.4.1. METODO A: Síntesis de Nanopartículas de plata en presencia de los diferentes agentes de acoplamiento (*Plata-Agente*)

El método A, que describe la síntesis de NPs de plata en presencia del agente de acoplamiento será referenciado a lo largo del manuscrito como método de “*Plata-Agente*”.

En la Tabla 6.10, se muestra el diseño de experimentos para éste método. Se utilizó un sonificador marca Misonix, modelo s-4000, con una frecuencia de operación de 30 kHz, una intensidad de 750 Watts, un cuerno ultrasónico de geometría escalonada (step horn) de ½ de pulgada de diámetro y una punta reemplazable de aleación de titanio. Las reacciones se llevaron a cabo dentro de un reactor de vidrio de 100ml, bajo un flujo constante de argón. El tiempo total de sonificación fue de 2 hrs y la concentración que se utilizó del  $\text{AgNO}_3$ , fue de 0.04 molar. Con el propósito de controlar la temperatura se utilizó un sistema de enfriamiento, como el que se muestra en la Figura 6.7. Se midieron 10, 15 y 30 % en peso respectivamente de los diferentes PE funcionalizado o agentes de acoplamiento y se introdujeron dentro del reactor, posteriormente se vertieron 80 ml de la disolución acuosa de nitrato de plata 0.04 molar y etilenglicol. Después de los primeros 5 minutos de radiación ultrasónica, se adicionó hidróxido de amonio al 24% en una relación de 2:1 molar respecto al nitrato de plata. Al finalizar la reacción, la resina se lavó con agua desionizada y se dejó secar a 80° C por 24 hrs. Los agentes de acoplamiento recubiertos con plata anteriormente obtenidos, se cargan en el mezclador interno, para realizar la adición de la arcilla (3 y 5% en peso respectivamente) y formar así los diferentes nanocompuestos híbridos (PE/agente de acoplamiento/arcilla/Ag), el tiempo total de mezclado fue de 10 minutos, a una temperatura de 180° C y una velocidad de tornillo de 50 rpm. El

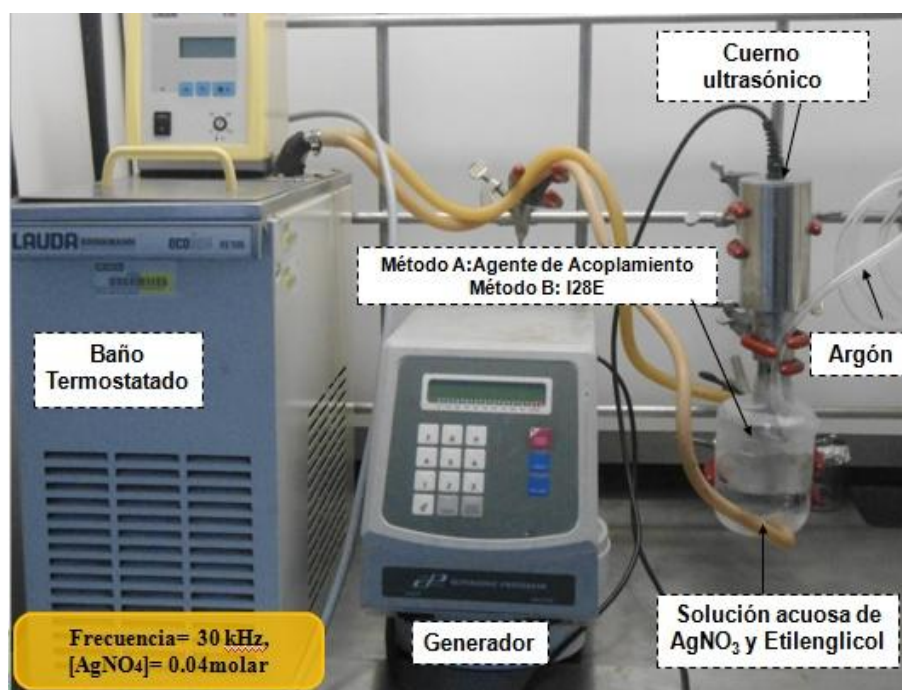


mezclador interno que se utilizó fue de la marca Brabender ATR Plasti-Corder, con una cámara de 70cc y rotores tipo CAM.

**Tabla 6.10.** Diseño de Experimentos e identificación de muestras para el método A (*Plata-Agente*).

Método A: CLAVE	PE modificado con:	PEgA. Acoplamiento (% en peso)	I28E (%en peso)	Plata* (% en peso)	PE (% en peso)
1A-AI	Ácido Itacónico (AI)	10	3	0.0011	86.998
2A-AI	Ácido Itacónico (AI)	15	5	0.0010	79.998
3A-AI	Ácido Itacónico (AI)	30	5	0.0037	64.996
1A-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	0.0022	86.997
2A-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	0.0050	79.995
3A-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	0.0089	64.991
1A-AM	Anhídrido Maleico (AM)	10	3	0.0013	86.998
2A-AM	Anhídrido Maleico (AM)	15	5	0.0020	79.997
3A-AM	Anhídrido Maleico (AM)	30	5	0.0030	64.997
1A-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	0.0021	86.997
2A-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	0.0031	79.996
3A-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	0.0057	64.994

\* El contenido de plata se obtuvo mediante la técnica de absorción atómica



**Figura 6.7.** Sistema de reacción para la síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata.

### 6.4.2. METODO B: Síntesis de nanopartículas de plata en presencia de arcilla I28E (*Plata-Arcilla*)

Este método describe la síntesis de las nanopartículas de plata en presencia de la nanoarcilla y será referenciado como *Plata-Arcilla*. En la Tabla 6.11, se muestra el diseño de experimentos para el método B. En este método también se empleó la técnica sonoquímica (Figura 6.7). El método B ó método Plata –Arcilla, consiste en realizar la síntesis de las nanopartículas de plata (NPs-Ag), en la nano-arcilla I.28E, se utilizó tetrahidrofurano (THF), con el objetivo de dispersar las nano-arcilla (hincharlas), primero se agitó la arcilla (3 y 5% en peso respectivamente) en 80 ml de la disolución de tetrahidrofurano y etilenglicol a temperatura ambiente durante 3 horas, después del tiempo transcurrido se agregó una suspensión de nitrato de plata, seguido por sonicación, en los primeros 5 minutos de radiación ultrasónica, se adicionó hidróxido de amonio al 24% en una relación de 2:1 molar. El tiempo total de sonicación fue de 2 hrs y la concentración que se utilizó del  $\text{AgNO}_4$ , fue de 0.04 molar igual que el método anterior, finalmente se agregó el agente de acoplamiento y se dejó agitar por 2 horas más, formando así los diferentes nanocompuestos híbridos PE/agente de acoplamiento/arcilla/plata, por el método B. Al final se dejó secar a  $66^\circ\text{C}$  para eliminar el exceso de THF. Los nanocompuestos anteriormente obtenidos, se cargan en el Brabender, el tiempo total de mezclado, fue de 10 minutos, a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  y una velocidad de tornillo de 50 rpm.

**Tabla 6.11.** Diseño de Experimentos e identificación de muestras para el método B (*Plata-Arcilla*).

Método B: CLAVE	PE modificado con:	PEgA. Acoplamiento (% en peso)	I28E (%en peso)	Plata* (% en peso)	PE (% en peso)
1B-AI	Ácido Itacónico (AI)	10	3	0.0017	86.998
2B-AI	Ácido Itacónico (AI)	15	5	0.0017	79.998
3B-AI	Ácido Itacónico (AI)	30	5	0.0039	64.996
1B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	0.0036	86.996
2B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	0.0061	79.993
3B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	0.0113	64.988
1B-AM	Anhídrido Maleico (AM)	10	3	0.0017	86.998
2B-AM	Anhídrido Maleico (AM)	15	5	0.0028	79.997
3B-AM	Anhídrido Maleico (AM)	30	5	0.0036	64.996
1B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	0.0029	86.997
2B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	0.0038	79.996
3B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	0.0066	64.993

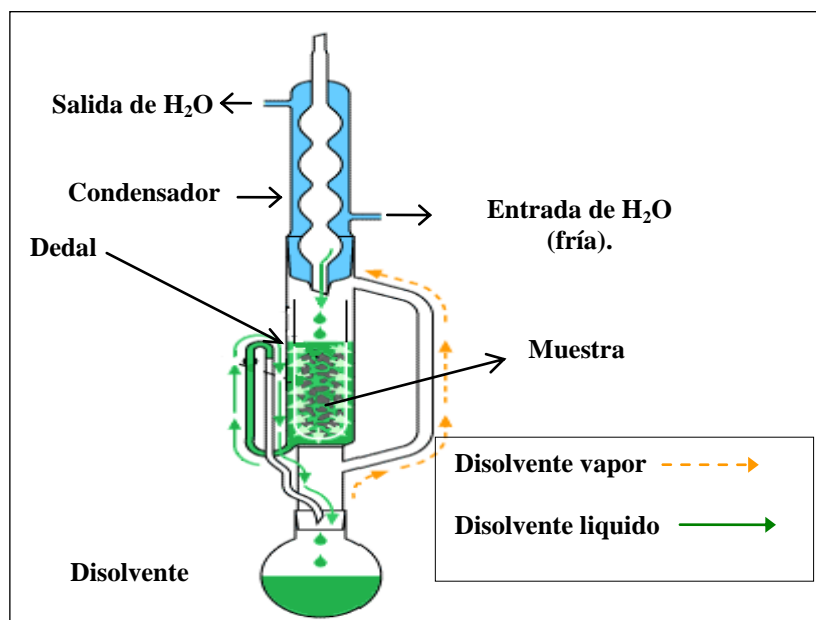
\* El contenido de plata se obtuvo mediante la técnica de Absorción atómica.



## 6.5 Caracterización de Agentes de Acoplamiento

### 6.5.1.- Porcentaje de Conversión mediante la técnica de Extracción Soxhlet

La extracción Soxhlet, es un proceso de separación de mezclas sólidas, esta técnica de separación, consiste en el continuo lavado de la muestra con un determinado disolvente. Es decir el disolvente frío cae desde el refrigerante, a la muestra depositada en cartucho o dedal, lavando la muestra, hasta que se produce un reflujo, por lo tanto el disolvente vuelve al matraz bola, la temperatura en el sistema repite este proceso, las veces necesarias. En conclusión, una extracción completa, necesita varias horas para asegurarnos de la efectividad de los lavados. (Figura 6.8).



**Figura 6.8.** Sistema de Extracción Soxhlet.

Para eliminar el Ácido Itacónico que no reaccionó con el PE después de que se llevó a cabo la funcionalización en el Brabender o en el mono-husillo dependiendo del proceso que se utilizó, se pesó 0.4gr de los gránulos modificados del PE, se introdujeron en el dedal, que anteriormente fue colocado en una estufa de vacío a una temperatura de 60° C, anotando el peso del dedal vacío, se utilizó Etanol

como solvente a una temperatura de 70° C, por 24 horas, por último el dedal se colocó nuevamente en la estufa de vacío, para evaporar el exceso de disolvente y así medir el peso dedal mas el de la muestra. Una vez seca la muestra se caracterizó para observar si el injerto se había realizado. Además con la siguiente ecuación se realizaron los cálculos para obtener el por ciento de conversión.

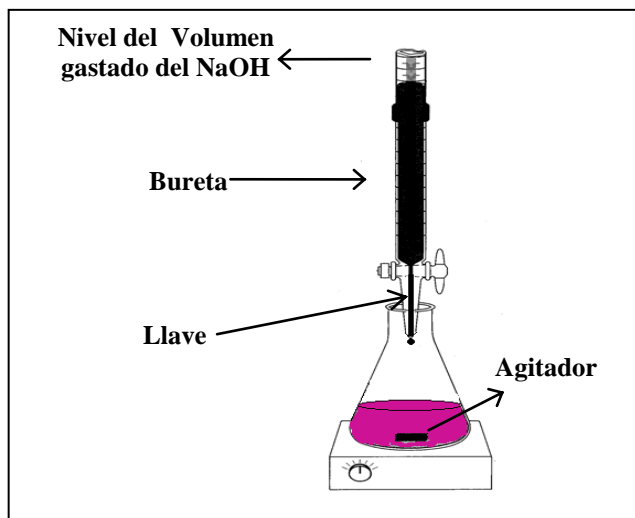
$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{Peso del Dedal con Muestra} - \text{Peso del Dedal}}{\text{Peso de la Muestra}} \times 100 \quad (6.1)$$

### 6.5.2– Determinación de la Concentración de Ácido mediante la técnica de Titulación de grupos funcionales

La titulación, es un método útil para determinar la concentración de una sustancia, añadiendo una disolución de concentración conocida, hasta que la disolución presente un cambio de color, lo que indica el término de la reacción. En titulaciones acido-base, se valora una disolución de un ácido desconocido, agregando gota a gota una disolución de una base conocida, hasta que la disolución sea neutral (Figura 6.9). La concentración del ácido, se calcula utilizando la relación entre el producto del volumen por la normalidad.

$$V_{\text{ácido}} \times N_{\text{ácido}} = V_{\text{base}} \times N_{\text{base}} \quad (6.2)$$

$$N = \frac{\text{num. de Equivalente}}{\text{Volumen}} \quad (6.3)$$



**Figura 6.9.** Sistema de Titulación.

### 6.5.3.-Identificación de Grupos Funcionales Mediante la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)

Los rayos de infrarrojos provocarán vibraciones moleculares por lo que el espectro de infrarrojo es el resultado de absorción de radiación electromagnética en la región infrarroja (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Aún una molécula relativamente sencilla puede dar lugar a un espectro de absorción IR. Además cada señal o banda de absorción que aparece en el espectro a un número de onda determinado (o en un intervalo para el caso de señales anchas), es decir, cada grupo químico del compuesto absorbe la radiación. Por este motivo la espectroscopía de infrarrojo, ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos. El equipo que se utilizó es un espectrofotómetro de Infrarrojo 710/FTIR Magna, (Figura 6.10), la Tabla 6.12, muestra las condiciones en que realizaron los espectros infrarrojo.



**Figura 6.10.** Espectrofotómetro de Infrarrojo.

**Tabla 6.12.** Condiciones en que se realizaron los IR.

<b>Parámetro</b>	
Resolución	4 cm <sup>-1</sup>
Num. de Escanees	32
Umbral absoluto	0 – 100
Región	4000 – 650 cm <sup>-1</sup>

#### 6.5.4– Índice de Fluidéz (MFI)

El índice de fluidez (MFI), se utiliza para determinar la fluidez de los polímeros y en ocasiones para determinar la degradación de un polímero, se expresa como la cantidad de material fundido en gramos que fluye por el efecto de una presión a través de un orificio capilar normalizado a condiciones estándar. La prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 1238, con el procedimiento descrito operación manual, el equipo que se utilizó fue un plástometro marca Tinius-Olsen modelo UE-4-78 que se muestra en la Figura 6.11, se seleccionó las condiciones de temperatura, los cortes y peso especificados para el PE según la norma antes mencionada.


**Figura 6.11.** Plástometro

#### 6.5.6– Evaluación de Propiedades Mecánicas

La resistencia, la dureza y la ductilidad, son propiedades mecánicas, es decir; es la respuesta del material contra las influencias mecánicas externas, desarrollando deformaciones reversibles e

irreversibles que terminan en fractura o falla, de acuerdo con la geometría del cuerpo, tipo de fuerza, tiempo de aplicación de la fuerza, temperatura del ambiente y además de todos aquellos factores relacionados con la naturaleza del material. A continuación se describen algunas propiedades mecánicas;

- La **resistencia ténsil**; la muestra es sujeta y luego se estira, registrando la fuerza que se está ejerciendo hasta la fractura. La tensión requerida para romper la muestra representa la resistencia ténsil del material.
- La **elongación**, es una deformación, es decir es el cambio en la forma que experimenta el material bajo tensión. Cuando aplicamos tensión a una muestra, se deforma por estiramiento, volviéndose más larga, a esto se la llama elongación.

El porcentaje de elongación se calcula por medio de la siguiente fórmula:

$$\frac{L}{L_0} \times 100 = \% \text{ elongación} \quad (6.4)$$

Se utilizó el equipo universal de ensayos mecánicos United CCF-45 (Figura 6.12), para la determinación de las propiedades de tensión y el porcentaje de elongación. Empleando el extensómetro manual para determinar el porcentaje de elongación.

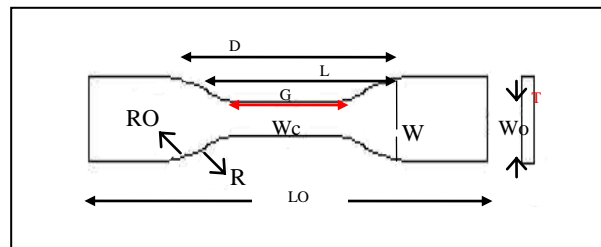


**Figura 6.12.** Máquina Universal de Ensayos Mecánicos.

Para la determinación de la tensión y el porcentaje de elongación, previamente elaboró probetas con un suaje tipo IV como muestra la Figura 6.13, las dimensiones de las probetas se especifican en la Tabla 6.13, de acuerdo con la norma ASTM-D638, la Tabla 6.14, muestra las condiciones de operación con las que se realizó las pruebas.

**Tabla 6.13.** Dimensiones de Probetas tipo IV.

Dimensiones	mm/in	Tolerancia mm/in
Ancho de la sección estrecha (W)	6 / 0.25	$\pm 0.5 / \pm 0.02$
Longitud de la sección estrecha (L)	33 / 1.30	$\pm 0.5 / \pm 0.02$
Ancho total (WO)	19 / 0.75	$\pm 6.4 / \pm 0.25$
Longitud total (LO)	115 / 4.5	No máximo
Longitud de la parte recta (G)	25 / 1.00	$\pm 0.25 / \pm 0.01$
Espesor (T)	3.2 / 0.13	$\pm 0.4 / \pm 0.02$



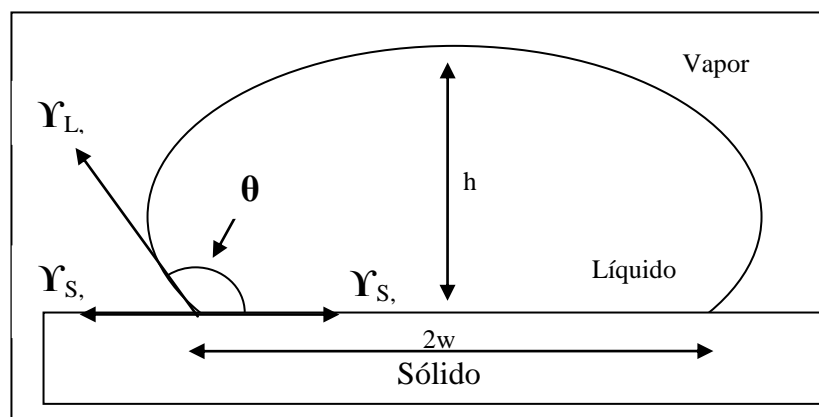
**Figura 6.13.** Probeta Tipo IV.

**Tabla 6.14.** Condiciones en que se realizaron las pruebas en la Maquina Universal.

Parámetro	
Velocidad de Desplazamiento de las mordazas	2 in/min
Separación de mordazas	2.56 in
Temperatura	Ambiente
% de Humedad	50

### 6.5.7- Ángulo de Contacto

Se midieron los ángulos de contacto del agua destilada y N,N-Dimetilformamida (DMF), sobre la superficie de las películas obtenidas de los diferentes agentes de acoplamiento (como se observa en la Figura 6.14), con la finalidad de determinar que tan afín son los agentes de acoplamiento con estos solventes polares. Se colocaron cinco gotas de aproximadamente 5 micro-litros, usando un micro-pipeta del agua y DMF, en cada muestra a analizar. Se obtuvo el ángulo de contacto, a partir del análisis de la imagen de la gota que se forma en la superficie. Para la medición del Angulo de contacto se considero a la gota como una sección de una esfera a la cual se le midió la altura ( $h$ ) y el radio de la base de la gota ( $w$ ), para obtener mediante consideraciones geométricas el ángulo de contacto de acuerdo a la ecuación 6.5. Debido a que el ángulo de contacto es muy sensible a los cambios químicos, como la polaridad y la estructura que pueda ocurrir en la superficie de estos agentes de acoplamiento, es decir de la energía superficial. Se determinaron los componentes de polaridad y de dispersión, de la energía superficial de los diferentes agentes de acoplamiento, mediante la resolución de la ecuación de las ecuaciones 6.7 y 6.8.



**Figura 6.14.** Sección vertical de una gota de líquido sobre la superficie de un sólido.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (6.5)$$

$$W_A = \gamma_1 (1 + \cos \theta) \quad (6.6)$$

$$W_A = 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} + 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} \quad (6.7)$$

donde:

$W_A$  = Trabajo de Adhesión

$\theta$  = Ángulo de contacto al equilibrio

$\gamma_{s,d}$  y  $\gamma_{l,d}$  = Componentes de dispersión de la energía libre superficial para el sólido y líquido.

Los valores de  $\gamma_{s,d}$  y  $\gamma_{s,p}$  fueron calculados resolviendo las ecuaciones anteriores (2 y 3), para los dos líquidos utilizados (H<sub>2</sub>O y DMF) y considerando los siguientes valores reportados [20 y 21], de  $\gamma_{l,d}$  y  $\gamma_{l,p}$  para cada líquido:

$$\text{Agua: } \gamma_1 = 72.2 \frac{\text{mN}}{\text{m}}; \gamma_d^l = 22 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \text{ y } \gamma_p^l = 50.2 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$

$$\text{DMF: } \gamma_1 = 37.3 \frac{\text{mN}}{\text{m}}; \gamma_d^l = 32.4 \frac{\text{mN}}{\text{m}} \text{ y } \gamma_p^l = 4.9 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$$



## 6.6.- Caracterización de Agentes de Acoplamiento/Plata

### 6.6.1.-Contenido de Plata Mediante la Técnica de Absorción UV-visible

La espectroscopía UV-visible, utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800nm y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En general una molécula, aunque puede tratarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo, absorbe UV-visible y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental a uno excitado.

La señal que se obtiene mediante esta técnica permite por un lado identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y por el otro estima la concentración de una sustancia. Se mide la transmitancia de la muestra que se expresa como porcentaje (%T), o bien la absorbancia (A). El equipo que se utilizó fue un espectrómetro marca Shimadzu, (Figura 6.15), La zona de longitudes de onda que se seleccionó fue de 200 a 600 nm.



**Figura 6.15.** Espectrofotómetro de UV-visible.

## 6.7.- Caracterización de los Nanocompuestos Híbridos; PE/agente de acoplamiento/arcilla/Ag

### 6.7.1.- Análisis de Difracción de rayos-X

Para realizar la caracterización de los nanocompuestos híbridos y obtener la difracción se utilizó un difractómetro de Rayos-X, SIMENS modelo D-5000, con un generador de radiación de CuK con filtro de Ni. Este equipo se compone de una fuente de rayos-X, un cristal monocromador, colimadores de rejilla, conotador de radiación (goineómetro) y un detector (Figura 6.16). También se calculó la distancia del espaciamiento interplaca para los dos diferentes tipos de nanocompuestos. Esta distancia se calcula por medio de la ley de Bragg, que se representa por la ecuación siguiente:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.8)$$

En donde:

n = orden de la reflexión

$\lambda$  = longitud de onda de la reflexión incidente (Å)

d = distancia de separación entre los planos atómicos paralelos

$\theta$  = ángulo de reflexión de Bragg

Según Bragg, se representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes. Los difractogramas se corrieron en  $2\theta$ , de 2 a 12 con una intensidad de 25Ma, y un voltaje de 35kV. Para que las muestras fueran evaluadas por el difractómetro, fue necesario elaborar placas por medio de las prensa PHI modelo 0230H-X4A (Figura 6.17), la Tabla 6.15 muestra las condiciones de operación de la Prensa.



**Figura 6.16.** Difractómetro de rayos-X SIEMENS.



**Figura 6.17.** Prensas PHI.

**Tabla 6.15.** Condiciones de Operación para el Prensa

Parámetro	Valor
Temp. en la prensa de calentamiento	150° C
Temp. en la prensa de enfriamiento	25° C
Espesor del molde	3mm
Forma del molde	Cuadrado
Presión aplicada a la placa de calentamiento por 3 min.	15 toneladas
Presión de la placa de enfriamiento por 15 min.	10 toneladas

### 6.7.2.- Contenido de Plata (Absorción Atómica)

La espectroscopia de absorción atómica, es una técnica que permite conocer la concentración de un material en específico y puede determinar más de 70 elementos diferentes en disolución. El elemento a analizar se expone a una energía de una determinada longitud de onda emitida ya sea por una flama o una lámpara de cátodo, construida del mismo elemento a determinar. El espectrofotómetro de absorción atómica utilizado fue un Varian Spectro, modelo AA250-PLUS, el equipo se muestra en la Figura 6.18. El análisis se realizó empleando una lámpara emisora de una longitud de 328.1 nm, en atmosfera de flama aire-acetileno a una temperatura de 2100-2400°C.

### 6.7.3.- Análisis de difracción de rayos-X con energía dispersiva (EDX)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM, marca Topcom SM-510, Figura 6.19, para determinar la composición química de los diferentes nanocompuestos híbridos, mediante la realización de microanálisis empleando la técnica de difracción de rayos-X de energía dispersiva (EDX). Esta técnica consiste en irradiar la muestra con un haz de electrones se generan rayos-X, el espectro de EDX que se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo, permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el muestra. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos-X.



**Figura 6.18.** Equipo de Absorción Atómica.



**Figura 6.19.** Microscopio Electrónico de Barrido SEM.

### 6.7.4.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Un calorímetro DSC mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra de material y una referencia. De modo que, cuando la muestra experimente alguna transición, como la fusión (endotérmica), o cristalización (exotérmica), la resistencia proporcionará mayor o menor energía para mantener la temperatura constante y esta diferencia es registrada como una señal cuya área bajo la curva es una medida directa del calor requerido en la transición. El análisis por calorimetría diferencial de barrido, se llevo a cabo en el equipo, 2920 MDSC V2.3A (Figura 6.20), la Tabla 6.16, muestra las condiciones en que realizaron las pruebas.



**Figura 6.20.** Equipo de Análisis por DSC.

**Tabla 6.16.** Condiciones en que se realizaron las pruebas en el DSC.

<b>Parámetro</b>	
Velocidad de Calentamiento	10° C/min.
Tamaño de la muestra	8.0 mg.
Rango de Temperatura	0 a 150° C
Atmosfera	N <sub>2</sub>
Método	Cal/enf/cal

### 6.7.5.- Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA), registra continuamente la masa de la muestra colocada en una atmósfera controlada en función de temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen dos modalidades de prueba: isotérmica y dinámica. En el primer caso, la temperatura de la muestra es constante, variando únicamente el tiempo de prueba. En el segundo caso, el tiempo y la temperatura varían según la velocidad de calentamiento establecida. El equipo consiste básicamente de un horno programable y una balanza, con el cual, se puede medir cambios de peso en función del tiempo y la temperatura.

Las pruebas se realizaron en el equipo TGA Q500 V.6.7 Build 203 (Figura 6.21), la Tabla 6.17, muestra las condiciones en que realizaron las pruebas.



**Figura 6.21.** Equipo de Termogravimetría.

**Tabla 6.17.** Condiciones en que se realizaron las pruebas en TGA.

<b>Parámetro</b>	
Velocidad de Calentamiento	10° C/min.
Tamaño de la muestra	11.0 mg.
Rango de Temperatura	0 a 800° C
Método	Ramp

#### **6.7.6.- Tamaño de Partícula y Morfología mediante la técnica Microscopía Electrónica de Barrido con Modo (STEM)**

La microscopía Electrónica de Barrido con Modo (STEM), permite observar y caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos en una escala nano-métrica. La técnica consiste en irradiar la muestra, por medio de un haz de electrones que se dispersa sobre la superficie, provocando la aparición de electrones secundarios, estos son capturados y contados por un dispositivo electrónico (detector STEM) situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor

de televisión. Cuando mayor sea el número de electrones contados por un dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en la pantalla. Las pruebas se realizaron en el Microscopio Electrónico de Barrido con Modo STEM JSM-7401F (Figura 6.22). Para la realización de esta prueba fue necesario preparar las muestras, realizando cortes con un equipo ultramicrotomo cryogénico marca Leica, en forma de pirámide, en el cual un extremo se deja una superficie lisa para realizar los cortes delgados entre 50 y 70 nm de espesor. Los cortes se realizaron a una temperatura de  $-120^{\circ}\text{C}$ , con la finalidad de lograr cortes más delgados y extendidos, colocándose en una rejilla de cobre y posteriormente en un porta-rejillas.



**Figura 6.22.** Microscopio Electrónico de Barrido

### **6.7.7.- Propiedades Mecánica Mediante la Técnica de Análisis Dinámico Mecánico (DMA)**

El análisis dinámico-mecánico permite estudiar, entre otras cosas, propiedades mecánicas en función de la temperatura, así como transiciones moleculares (curado,  $T_g$ ) y fenómenos de fluencia y de relajación de esfuerzo. El DMA es un desarrollo más avanzado que el análisis termo-mecánico, ya que en este tipo de experimentos se añaden cambios periódicos (armónicos) en el esfuerzo o deformación aplicados a la muestra. La ventaja es el enlace directo del aparato de medida con la muestra, aunque representa cierta dificultad llegar a interpretar la medida macroscópica en función del origen microscópico.



El estudio de DMA implica la determinación de las propiedades mecánicas dinámicas de los polímeros y sus compuestos, esto se logra por medio del análisis entre las propiedades dinámicas y los parámetros estructurales como cristalinidad, peso molecular, estructura y cantidad de ramificaciones, tipo de copolímero u homopolímero, plastificantes, rellenos, mezclas y orientación. Otros factores influyen directamente en el comportamiento mecánico dinámico de los materiales viscoelásticos como son temperatura, tiempo, frecuencia, presión, tipo de deformación, humedad, agentes corrosivos y oxidantes, coalescencia y degradación del material. El equipo que se utilizó se muestra en Figura 6.23.



**Figura 6.23.** Equipo Análisis Dinámico Mecánico.

### 6.7.8.- Actividad Antimicrobiana

Para llevar a cabo la evaluación de la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos obtenidos en el estudio se aplicó el método estándar normalizado conocido como método de contacto establecido por la norma industrial Japonesa JIS Z 2801. Para ello, se elaboraron películas de los diferentes nanocompuestos, con el propósito de determinar el efecto de los diferentes agentes de acoplamiento así como el método de síntesis y deposición de las nanopartículas de plata sobre la actividad antimicrobiana de los mismos, bajo condiciones asépticas, las películas se inocularon con cultivos de importancia clínica para enseguida someter a una etapa de incubación durante el periodo establecido en la norma. La actividad antimicrobiana se determinó con base al porcentaje de inhibición del microorganismo al final del tiempo de exposición. Para la evaluación de la actividad antimicrobiana de



los nanocompuestos desarrollados en el estudio se utilizaron como microorganismos de prueba la cepas de la bacteria *Escherichia coli* ATCC-25922 así como la cepa del hongo *Aspergillus niger* ATCC-9645.

La propagación de la cepa de *Escherichia coli*, se realizó mediante el desarrollo de un cultivo líquido en caldo de soya tripticasa por un tiempo de 24 horas a una temperatura de 37 °C utilizando un agitador mecánico New Brunswick Scientific, con una agitación de 200rpm. Para el caso de la cepa del hongo *Aspergillus niger*, ésta se desarrollo mediante resiembra de cultivo en placas de agar de papa y dextrosa e incubado a 28° C por un periodo de 5 días para lograr una adecuada esporulación del microorganismo. Para cada uno de los cultivos de cada cepa de microorganismo a evaluar se recuperó la biomasa, mediante centrifugación de la suspensión a 14,000 rpm, durante 15 minutos y a una temperatura de 20° C, efectuando 3 lavados con solución fisiológica al 0.85 % del cultivo líquido para finalmente re-suspender en medio de cultivo específico para cada microorganismo en una dilución 1/500mL. A partir de estas suspensiones de microorganismos se determinó un recuento de células viables mediante resiembra en placa para el caso de *E. coli*, así como un recuento de la cantidad de esporas mediante un recuento en cámara de Neubauer o hematocitometro. Para ambos cepas de microorganismos se ajusto la suspensión a una concentración de 50,000 UFC/mL.

Para el desarrollo de la prueba de evaluación de la actividad antimicrobiana se prepararon películas de los diferentes nanocompuestos híbridos, se utilizaron viales estériles con capacidad de 20mL. Se realizaron 3 repeticiones de cada muestra, utilizando 6 películas de material nanocompuesto sin ningún tratamiento, es decir, el PE como blanco y tres películas de cada uno de los nanocompuestos elaborados por los diferentes métodos desarrollados en el estudio. Para el caso del blanco se tomaron 3 viales conteniendo la película para realizar el recuento viable a tiempo cero ( $T_0$ ) y 3 viales para la prueba de exposición con el microorganismo a un tiempo definido.

El procedimiento consistió en colocar los diferentes material en viales con 6mL de una suspensión del microorganismo a una concentración de células de 50,000 UFC/mL y se sometieron a un periodo de exposición de 24 horas para *Escherichia coli* a 37° C y 48 horas a 28°C para la cepa de *Aspergillus niger*. Después de concluido el período de exposición, los viales conteniendo las muestras fueron

retiradas de la incubadora y se procedió a efectuar el recuento viable tomando 1 mL de cada vial y efectuando diluciones seriadas las cuales sembraron en medio específico de agar para cada microorganismo evaluado. Después del tiempo de incubación, se efectuó el recuento de unidades formadoras de colonias por mililitro (UFC/mL). Todos los experimentos se realizaron por triplicado. Después de obtener los resultados correspondientes de UFC/mL, se determinó el valor de actividad antimicrobiana (R) y el porcentaje de inhibición (I%), de los diferentes agentes de acoplamiento evaluados en éste trabajo considerando las ecuaciones siguientes:

$$\% I = ((B-A)/B) \times 10 \dots \dots \dots (6.9)$$

$$R = \text{Log} (B / A) \dots \dots \dots (6.10)$$

R= Actividad Antifungica

% I= Porcentaje de inhibición

A=Promedio UFC/mL viables en muestra tratada

B=Promedio UFC/mL viables en muestra control

### 6.7.9 Evaluación de la permeabilidad al vapor de Agua

La evaluación a la permeabilidad del vapor de agua de los diferentes agentes de acoplamiento se determino mediante la norma ASTM D 6701, el método es aplicable a las películas de espesores no mayores a los 3mm o 0.1 pulgadas, por lo que se elaboraron placas por medio de las prensa PHI modelo 0230H-X4A las condiciones se muestran en la sección anterior (Tabla 6.15). Este método proporciona la determinación de la velocidad de transmisión y la permeabilidad al vapor de agua, el método consiste, en una de las cámaras se coloca la película de referencia y en la otra cámara se coloca la película de prueba, se mide la velocidad de transmisión de vapor de agua entre la película de referencia y la de prueba, se genera humedad, un sensor produce una señal eléctrica, de la cual se proporciona la concentración de vapor de agua transmitida a través de las películas. La señal eléctrica

se envía a un ordenador para su procesamiento, para calcular la velocidad de transmisión del aire. El equipo que se utilizó para determinar permeabilidad al vapor de agua se muestra en la Figura 6.24 de marca Permaran-W modelo 1/50G.



**Figura 6.24.** Equipo de permeabilidad al vapor de Agua

#### 6.7.10 Evaluación de la permeabilidad al Oxígeno

La evaluación a la permeabilidad al oxígeno se determinó mediante la norma ASTM D 3985, la prueba consiste en transferir oxígeno a través de una área determinada de la película a analizar, que es detectado por un sensor de oxígeno produciendo una señal, de la cual se conoce la concentración de oxígeno transmitida a través de las diferentes películas analizadas. El equipo que se utilizó se muestra en la Figura 6.25, de marca Mocon Ox-tran modelo 2/20.



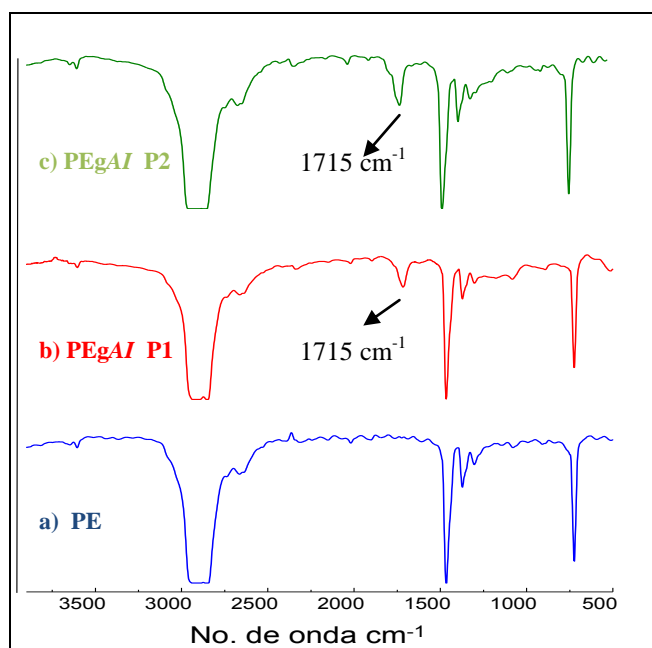
**Figura 6.25.** Equipo de permeabilidad al Oxígeno.

## VII.- RESULTADOS

### 7.1.- Resultados y discusiones de la caracterización de los Agentes de Acoplamiento

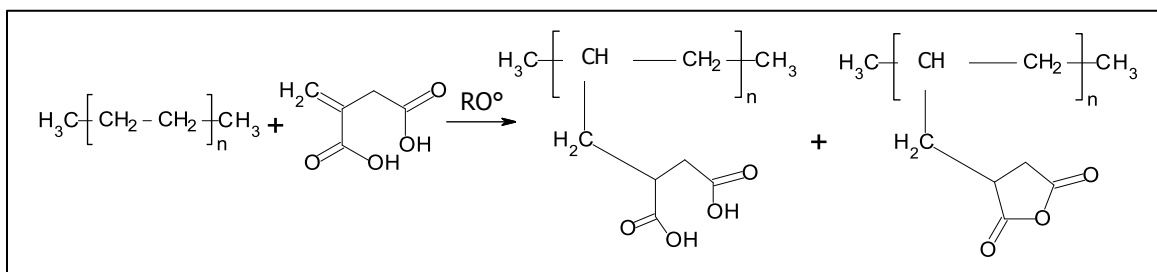
#### 7.1.1.- Caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR)

Para realizar la caracterización del injerto en PE, se realizó película de 0.07 mm de espesor, posteriormente fueron lavadas con etanol, con la finalidad de eliminar el monómero polar que no reacciona. En la Figura 7.1, se comparan los espectros de FTIR para los diferentes PE modificados con *AI*. El espectro del PE que se ha injertado con *AI* (PEg*AI*), mediante el proceso vía Brabender o proceso 1, que se observa en la Figura 7.1b, mostró una banda de absorción en la región de carbonilo que está ausente en el espectro de PE sin modificar (Figura 7.1a). La absorción en la banda  $1,715\text{ cm}^{-1}$ , se debe al estiramiento de las vibraciones de los grupos carbonilo del ácido carboxílico del monómero. Esto se debe a la formación del anhídrido a través de la deshidratación del *AI*, lo cual ya ha sido reportado por grupos de estudio anteriores [99-103].



**Figura 7.1.** Espectro de FTIR del PE (a) y del PEg*AI* por el proceso1 (b) y proceso 2 (c).

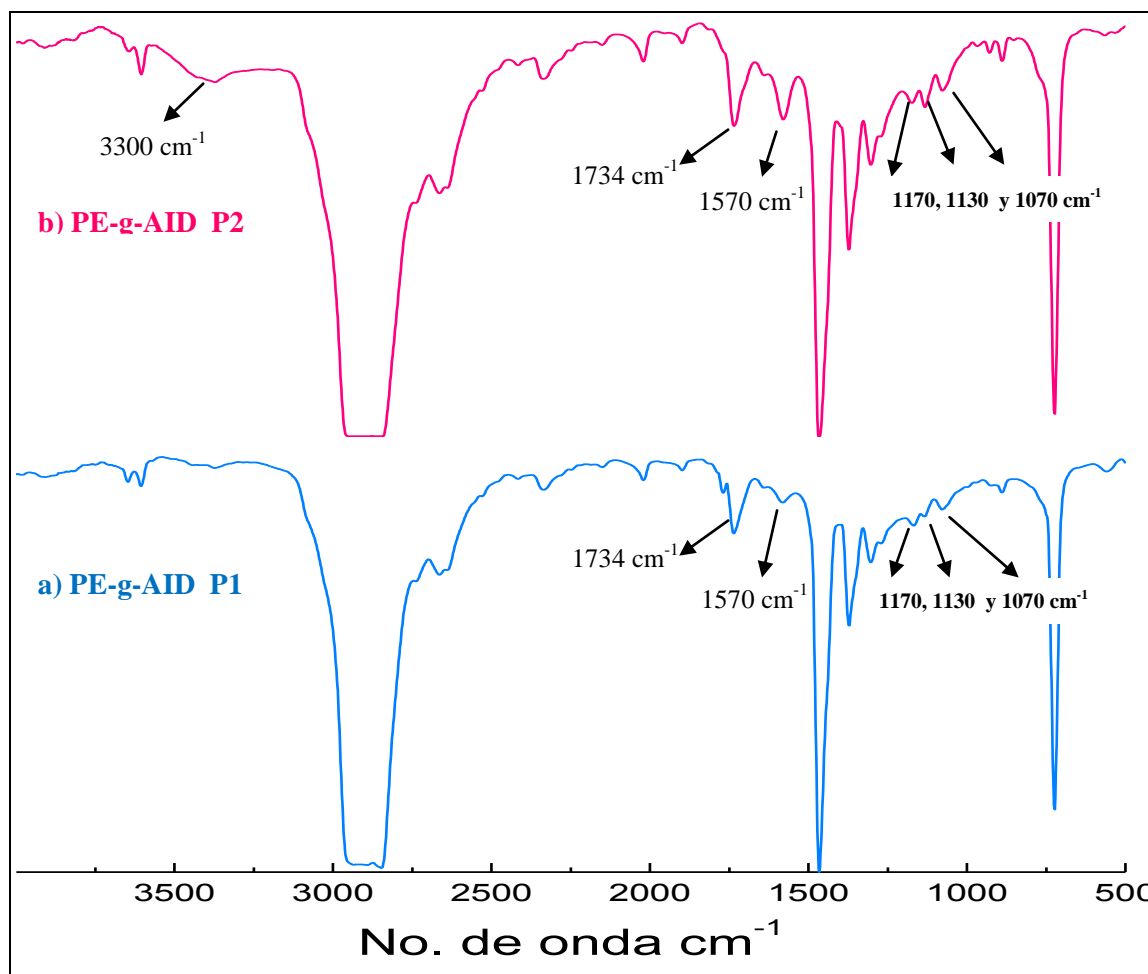
En la Figura 7.1c, se muestra el mismo PEGAI solo que realizado por el proceso vía extrusor (proceso 2), en ésta Figura, se muestra la misma banda lo que sugiere que el injerto se lleva por los diversos procesos. El esquema en general de la reacción de injerto del AI se muestra en la Figura 7.2.



**Figura 7.2.** Reacción de la funcionalización del PE injertado con AI.

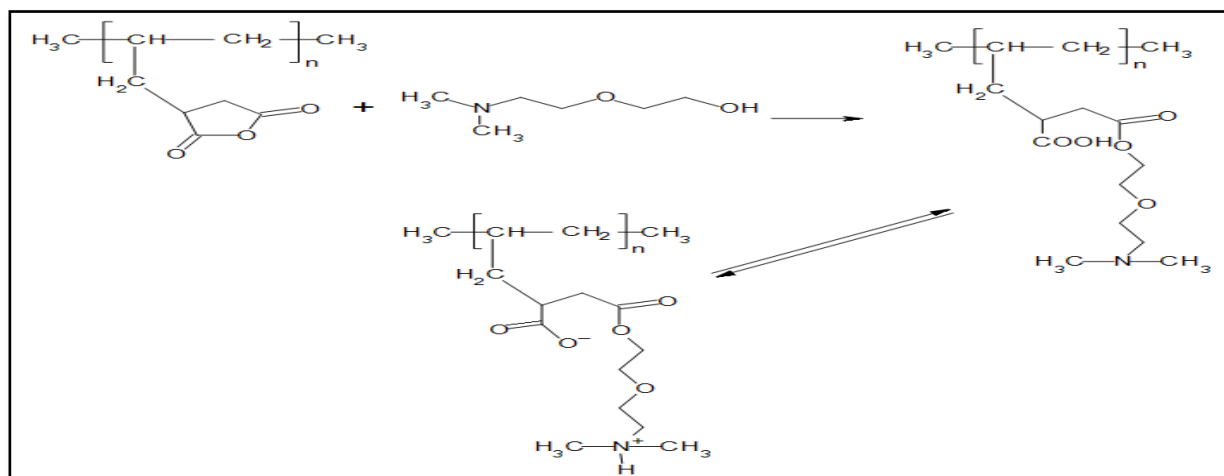
En la Figura 7.3, se muestra el espectro del PEGAI injertado con el amino alcohol (PEGAI/D), por los dos diversos procesos. La Figura 7.3a, donde se realizó la funcionalización por el proceso 1, presenta, la banda en  $1734\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de un grupo éster, resultado del injerto del amino alcohol (D). Esto confirma la mayor factibilidad del amino-alcohol de reaccionar por el grupo hidroxilo del alcohol aunque se esperaría que la reacción fuera más rápida por el grupo amina, sin embargo debido al impedimento estérico de esta amina no es factible su reacción por lo que sería más probable la reacción por la terminación del hidroxilo lo cual se confirmó mediante esta señal éster en el infrarrojo. Esta banda de  $1734\text{ cm}^{-1}$ , indica el grado de reacción entre AI y el amino alcohol, además ambos espectros presentan 3 bandas de absorción en la zona  $1170, 1130$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  de los grupos C-O y C-N [9, 104].

Para la Figura 7.3b, se observa la banda en la zona de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , atribuido al alargamiento del grupo amina, correspondiente a una sal de amonio ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ), la cual está ausente en este mismo compuesto solo que obtenido vía Brabender, también se encontró un incremento en absorción de la banda de  $1570\text{ cm}^{-1}$ , debido a la flexión que ocurre en esta zona de la amina este incremento se atribuye al mayor grado de injerto de amino-alcohol.



**Figura 7.3.** Espectro de FTIR del PEGAI/D por el proceso 1 (a) y proceso 2 (b).

La Figura 7.4, describe las posibles reacciones entre PEGAI y el alcohol amino (D). Debido al efecto estérico, parece muy poco probable que la amina terciaria reaccionara con el anillo del grupo AI, dejando por lo tanto, el hidroxilo (-OH) del amino alcohol, disponible para interactuar con los grupos carboxílicos del AI. Esta es una reacción rápida e irreversible en el que la transferencia de protones genera la sal de amonio secundaria carboxilatada (R<sub>3</sub>NH)<sup>+</sup> generando un derivado de PE llamado; “polianfolito”. Esta reacción se corrobora con la señal característica en FTIR de la funcionalidad del Éster (1738 cm<sup>-1</sup>), como se observa en la Figura 7.4.



**Figura 7.4.** Esquema de reacción del PE injertado con AI y D por el proceso 1 (a) y proceso 2 (b).

En la Figura 7.5, se muestran los espectros de PEGAM modificado químicamente con el amino alcohol, se analizó la región correspondiente al estiramiento del carbonilo (C=O) 1700 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas características del AM, son observadas en 1780 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Para el caso de la Figura 7.5b y c, no se observan diferencias en la bandas, es decir, ambos métodos presentan las señales características del amino alcohol en 1734  $\text{cm}^{-1}$  y 1570  $\text{cm}^{-1}$ , que indica la reacción entre el PEGAM y D.

En la Figura 7.6, se presentan las posibles reacciones que podrían ocurrir entre el PEGAM y una amina terciaria (2-[2-(Dimetilamino)-etoxy] etanol). Debido a la existencia del impedimento estérico generado por la amina terciaria esta no podría reaccionar con el AM, por lo tanto que el grupo OH abre el anillo del anhídrido y subsecuentemente se genera una transferencia de protón formando una sal secundaria de amonio carboxilada [104].

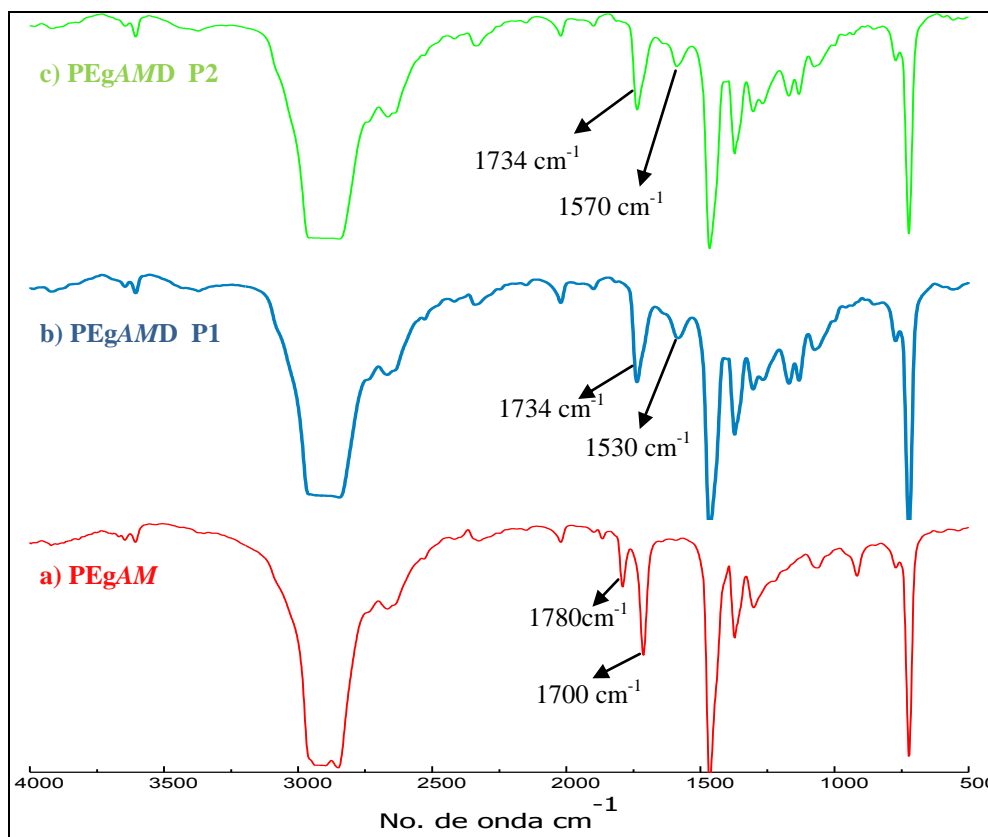


Figura 7.5. Espectro de FTIR del PEGAM y PEGAMD por proceso 1 (a) y proceso 2 (b).

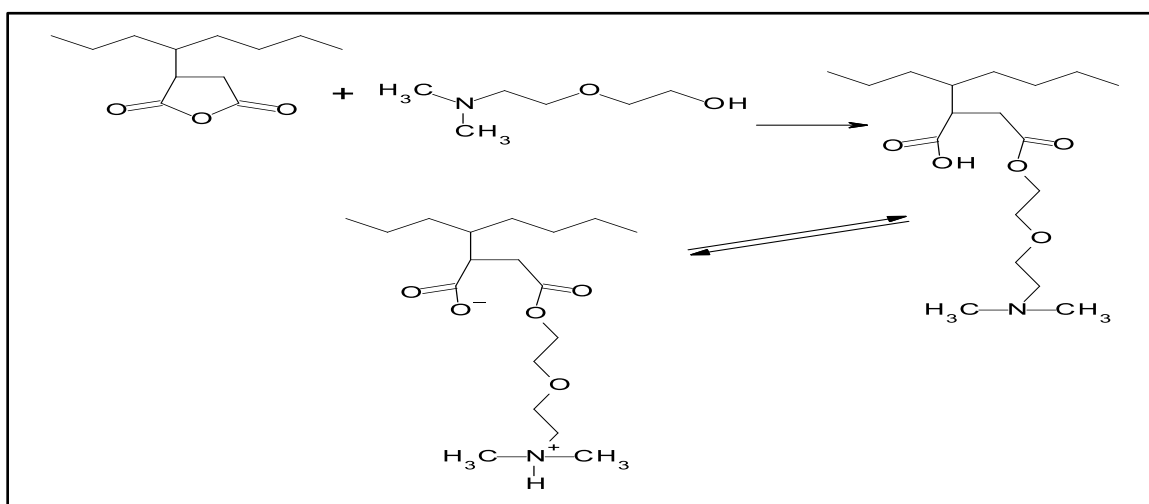


Figura 7.6. Esquema de reacción del PEGAM y D.



### 7.1.2.- Índice de Fluidez y Contenido de Gel

En la Tabla 7.1, se muestran los diferentes agentes de acoplamiento, que se analizaron con la finalidad de revisar las características de flujo mediante MFI. El contenido de gel, se relaciona con el grado de entrecruzamiento, que se origina principalmente por la reacción entre los grupos ácido itacónico (AI) y el amino alcohol (D), suponiendo que pudieran reaccionar a la vez ambas terminales de este amino alcohol entre dos o más moléculas y generar reticulación, pero también este entrecruzamiento puede deberse a la degradación por entrecruzamiento de los materiales por diversos ciclos de proceso. Esto se ve reflejado, en la disminución del índice de fluidez, implicando un incremento en la viscosidad, es decir, un valor bajo del índice de fluidez indica alta viscosidad y viceversa. Considerando lo propuesto anteriormente, se puede decir que el PE funcionalizado vía Extrusor (proceso 2), no solo el proceso, es más simple, sino que también evita la degradación de los agentes de acoplamiento, debido a que el injerto se obtiene en un solo paso y no en varios como el proceso vía Brabender, que implica 4 ciclos y mayor tiempo de residencia con la mayor posibilidad de que ocurra degradación y entrecruzamiento en el PE. Ejemplo de esto es el PEgA/D<sub>proceso 2</sub>, que presentó el más bajo contenido de porcentaje en gel y un alto MFI en comparación con las muestras elaboradas con el proceso 1.

**Tabla 7.1.** Porcentaje de insolubles y MFI.

Compuesto	Contenido de gel (%)	MFI (g/10min)
PE	-	0.4
PE*	3.5	0.099
PE-gAI <sub>proceso 1</sub>	3.5	0.159
PE-gAI <sub>proceso 2</sub>	2.5	0.294
PEgA/D <sub>proceso 1</sub>	4.2	0.096
<b>PEgA/D<sub>proceso 2</sub></b>	<b>2.6</b>	<b>0.202</b>
PEgAM	-	1.750
PEgAM**	3.8	0.198
PEgAMD <sub>proceso 1</sub>	3.3	0.213
<b>PEgAMD<sub>proceso 2</sub></b>	<b>2.8</b>	<b>0.932</b>

PE\* con 5 ciclos de proceso y PEgAM\*\* con 5 ciclos de proceso.

### 7.1.3.- Propiedades mecánicas

Con el propósito de determinar el efecto de la modificación química en el PE que tienen sobre las propiedades mecánicas, preparados mediante los dos procesos diferentes, se realizaron las pruebas de resistencia a la tensión, módulo elástico y porcentaje de elongación. Las pruebas de tensión fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM D-638 y las pruebas de flexión de acuerdo a la norma ASTM D-790. En la Tabla 7.2, se resumen las principales propiedades mecánicas. Los resultados indican una disminución ligera en las propiedades de módulo elástico de los agentes de acoplamiento, es decir, se obtuvieron valores ligeramente menores, para el módulo y valores ligeramente superiores para la resistencia tensil, lo que indica que el material se vuelve menos rígido que el polietileno de referencia, debido quizá al rompimiento de cadenas poliméricas por las etapas de proceso y a la vez por la reacción entre el PE, AI y D. El porcentaje de elongación aumentó ligeramente para ambos procesos, sin embargo se observó, que para el proceso 2, los agentes de acoplamiento presentaron un menor decremento en la elongación comparando con el proceso vía Brabender, la explicación dada a este fenómeno, se debe a el injerto que provoca una rigidez de la molécula, a altos contenidos de gel, estos materiales están entrecruzados y debilitan al material resultando una ruptura a la elongación menor y por lo tanto mayor valor en la resistencia tensil [104]. En general y considerando los resultados que se obtuvieron se puede asumir que el proceso 2 o proceso vía Extrusión, resultó tener valores muy similares al PE de referencia, debido a un menor tiempo de residencia en el proceso utilizado, evitando la degradación y la disminución en sus propiedades mecánicas.

**Tabla 7.2.** Propiedades mecánicas

Compuesto	Módulo elástico (MPa)	Resistencia Tensil (MPa)	Elongación (%)
PE	190.1	15.8	696.6
PE*	180.5	10.3	353.7
PEgAI proceso 1	175.5	10.4	349.3
PEgAI proceso 2	179.5	11.3	366.6
PEgAI/D proceso 1	170.1	14.3	393.4
<b>PEgAI/D proceso 2</b>	<b>178.6</b>	<b>15.1</b>	<b>398.6</b>
PEgAM**	190.9	14.5	561.2
PEgAMD proceso 1	166.5	14.4	565.5
<b>PEgAMD proceso 2</b>	<b>173.0</b>	<b>14.7</b>	<b>595.3</b>

\* PE con 6 ciclos de proceso y \*\* PE-g-AM con 5

## 7.2.- Caracterización de Agentes de Acoplamiento/Plata

### 7.2.1.- Ángulo de Contacto

En la Tabla 7.3 y 7.4, se presentan los resultados obtenidos en la polaridad superficial y de la energía libre superficial, donde se observa que el PE, al ser modificado químicamente, el ángulo de contacto del agua y del DMF disminuye, sugiriendo que la polaridad de los diferentes agentes de acoplamiento aumenta. Los valores obtenidos para el DMF, fueron menores comparados con el agua debido a su menor tensión superficial. Estos valores de ángulos de contacto indican que el agente de acoplamiento PEGAI/D, es el que presenta un menor ángulo indicativo de una mayor polaridad y una mayor energía libre superficial. Los ángulos de contacto se relacionaron con el contenido de plata, es decir a una mayor polaridad del agente del acoplamiento mayor contenido de plata presente debido al aumento de afinidad e interacción entre la superficie polar del agente de acoplamiento y las nanopartículas de plata.

**Tabla 7.3.** Ángulo de Contacto ( $\theta$ ), en la superficie de las películas de los diferentes Agentes de acoplamientos.

Compuestos	Ángulo de contacto ( $\theta$ ) del H <sub>2</sub> O	Ángulo de contacto ( $\theta$ ) del DMF	Contenido de Plata (%).
PE-g-AI/Ag	79	37	10.23
PE-g-AID/Ag	69	28	15.53
PE-g-AMD/Ag	75	35	12.29

**Tabla 7.4.** Energía superficial de los diferentes agentes de acoplamientos.

Compuestos	$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Total de Energía Superficial (mJ/m <sup>2</sup> )
PE-g-AI/Ag	21.40	4.95	26.63
PE-g-AID/Ag	23.32	31.30	54.62
PE-g-AMD/Ag	22.59	13.98	36.57

### 7.2.2.- Absorción UV-visible

Se confirmó la formación de las nanopartículas Ag, mediante la técnica de absorción UV-visible, donde las bandas de absorción características de la plata aparecen en 406-420 nm. Los espectros de UV-visible, para los agentes de acoplamiento PEgAI, PEgAID y PEgAMD, mostraron valores de absorbancia correspondiente a la plata. En la Tabla 7.5, se observa con la incorporación de los agentes compatibilizantes, un aumento en la intensidad de la banda, lo que sugiere un incremento en la concentración de las nanopartículas de plata [15, 18 y 19].

**Tabla 7.5.** Valores de absorción de las diferentes muestras.

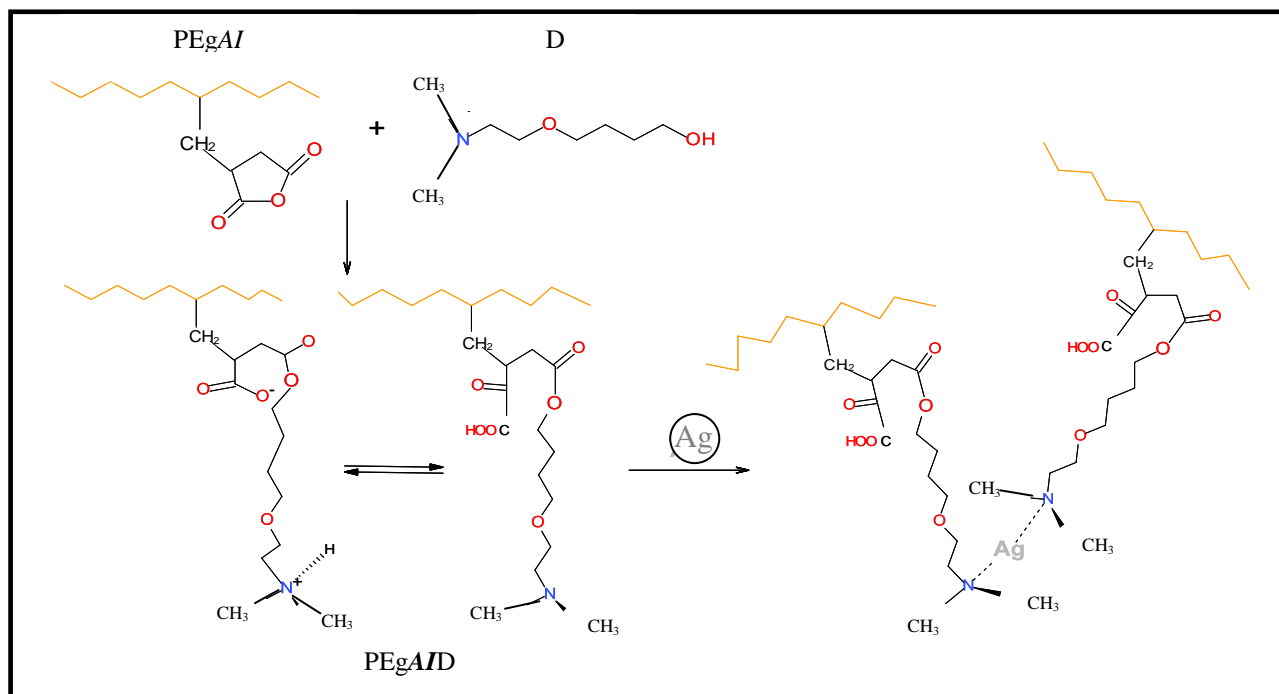
Compuesto	$\lambda_{\text{Max}}$	Absorbancia
PE-g-AI/Ag	454	1.13
PE-g-AID/Ag	487	2.24
PE-g-AMD/Ag	477	1.51

## 7.3.- Resultados y discusiones de la caracterización de los Nanocompuestos Híbridos; PE/agente de acoplamiento/arcilla/Ag

### 7.3.1.- Espectroscopia Infrarroja de los agentes de acoplamiento con Plata

Para realizar el análisis, se obtuvieron película de los diferentes agentes de acoplamiento de 0.07 mm de espesor, posteriormente se realizó la síntesis y deposición sonoquímica de las partículas de Ag sobre estas películas, como último paso, fueron lavadas y analizadas en el Espectrofotómetro de Infrarrojo. La Figura 7.7, muestra un diagrama esquemático de cómo el agente de acoplamiento actúa como ligando en las NPs de Ag. La Figura 7.8, muestra los espectros FTIR de los diferentes agentes de acoplamiento antes y después de la síntesis y deposición sonoquímica de NPs de plata. Como se puede ver, en la Figura 7.8a, del PEgAID, el pico de absorción del grupo éster a  $1734\text{ cm}^{-1}$ , no presenta cambio, sin embargo el pico correspondiente a la sal de amonio  $(\text{R}_3\text{NH})^+$   $3300\text{ cm}^{-1}$ , no se observa

después de la deposición de las NP-Ag, la banda en  $1580\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión que ocurre en esta zona de la amina, se observa un desplazamiento a  $1610\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 7.7.** Esquema propuesto del Agente de acoplamiento (PEGAI/D) con Ag.

En la Figura 7.8b, del PEGAMD, también se observa un desplazamiento en la banda de flexión de la amina de  $1570\text{cm}^{-1}$  a  $1589\text{cm}^{-1}$ . Estos cambios indican la existencia de un enlace de coordinación entre las nanopartículas de plata y amino alcohol (D) a través de sus grupos amino, como se representa en el esquema, propuesto en este trabajo. Los electrones no compartidos del nitrógeno, presente en la amina pueden actuar como ligando respecto a la plata metálica y formar un complejo, como se ha observado en otros trabajos de investigación [96-98].

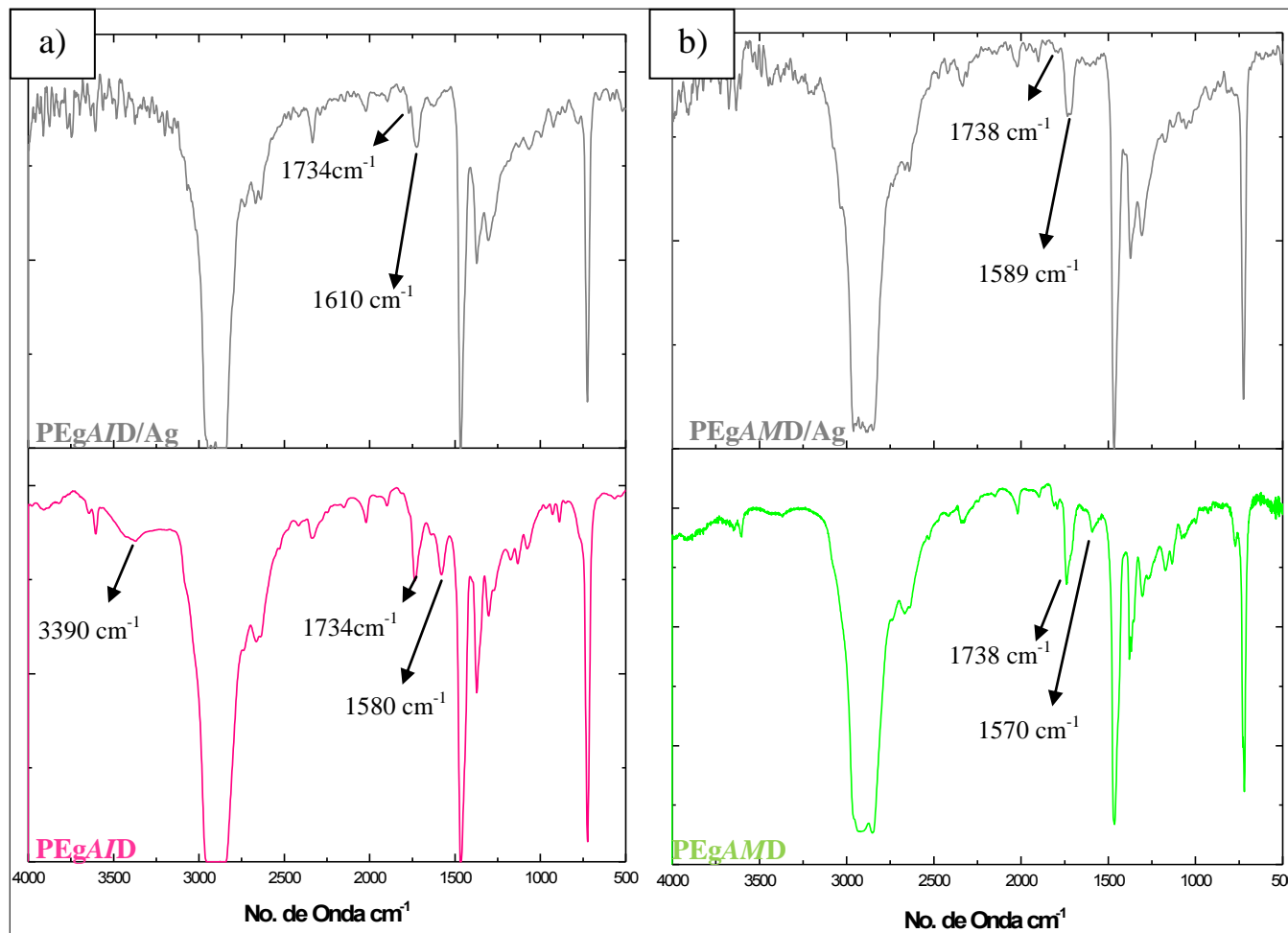
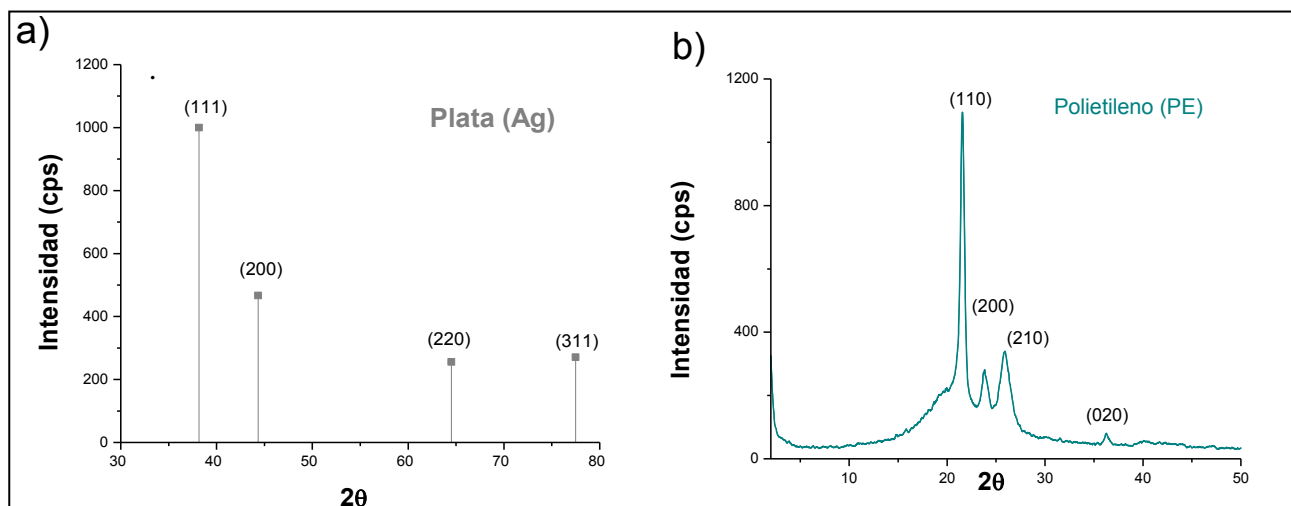


Figura 7.8. Espectro de FTIR; (a) PEGAIID y (b) PEGAMD.

### 7.3.2.- Análisis de difracción de rayos-X, de los Nanocompuestos Híbridos

La técnica de difracción de rayos-X, permite determinar el grado de exfoliación de la arcilla I28E, en los diferentes nanocompuestos híbridos. De éste modo si la señal de difracción  $d_{001}$  de la arcilla no aparece para los diferentes nanocompuestos híbridos, se podrá decir que hay una exfoliación total. Por otro lado si la señal de difracción  $d_{001}$  solamente disminuye y se desplaza hacia ángulos  $2\theta$  menores, es un indicativo de una intercalación y/o exfoliación parcial en los nanocompuestos [8, 14, 15]. La

órgano-arcilla I28E presenta el pico de difracción  $d_{001}$  cercano a  $2\theta=3.84$ , el cual corresponde a un espaciamiento entre galerías de 2.30 nm. También esta técnica permite identificar las nanopartículas de plata, mediante un aumento en la intensidad las señales en valores  $2\theta$ , alrededor de  $38^\circ$  y  $44^\circ$  principalmente, éstos picos corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente y representan la reflexiones de Bragg, para la celda unitaria cubica-centrada en la cara (FCC), de la plata. Una diferencia en la intensidad de estas señales se relaciona con el contenido de plata. Diversos autores han coincidido en que un aumento en la intensidad de las señales alrededor de  $38^\circ$  y  $44^\circ$ , está relacionado con un mayor contenido de plata presente en la muestra analizada [98 y 106]. Debido a la naturaleza semi-cristalina del Polietileno presentan señales de difracción a  $2\theta = 20^\circ, 24^\circ, 26^\circ$  y  $36^\circ$  éstos picos corresponden a los planos (110), (210), (200) y (020) [100]. Las señales de difracción características de la plata y el polietileno se observa en la Figura 7.9.



**Figura 7.9.** Difracción de rayos-X, a) patrón de difracción para la Plata y b) difractograma para el PE.

### 7.3.2.1. Análisis de difracción de rayos-X para el método A; Síntesis de nanopartículas de plata en presencia de agente de acoplamiento (Plata-Agente)

En la Figura 7.10, se muestra los difractogramas para los nanocompuestos híbridos, utilizando el PE funcionalizado con *AI* (PEgAI), a diferentes concentraciones. En ésta Figura en el inciso a), se aprecia que la señal de difracción  $d_{001}$  para la nanoarcilla I28E, aparece cerca de  $3.84^\circ$  y corresponde a un espaciamiento entre galerías de 2.30nm, se observa que al aumentar el contenido de agente de acoplamiento presentan menor intensidad en señales de difracción y en ángulos más bajos que los observados para la arcilla, sin embargo aún se puede apreciar un hombro ligero de la señal característica de la arcilla incluso para la concentración más alta de PEgAI cómo agente de acoplamiento (30% en peso). Así se observa un hombro en la señal de difracción cerca de  $3^\circ$  ( $d_{001}$ ), correspondiente a un espaciamiento entre capas aproximado de 2nm para la muestra con menor contenido de agente (1A-AI), lo que corresponde a un incremento en la separación de las galerías muy pequeño al utilizar 1A-AI, como agente de acoplamiento. Estos resultados indican que solo hubo una ligera interacción al aumentar el contenido de 1A-AI, ya que aún se logra apreciar señales a ángulos ligeramente más bajos y con cierta menor intensidad lo que sugiere un nanocompuesto con poco grado de intercalación-exfoliación.

También se puede observar en la Figura 7.10b, c y d, señales alrededor de  $38^\circ$  y  $44^\circ$ , correspondientes a la Ag las cuales presentan un leve incremento al aumentar el contenido de PEgAI, indicando solo un ligero efecto de acoplamiento por parte de este agente.

Así el agente de acoplamiento PEgAI, anteriormente analizado, al no ser tan eficiente en la exfoliación de la nanoarcilla se modifico nuevamente con 2-[2-(dimetil amino)-etoxi] etanol (D) para obtener el PEgA/D. Los resultados obtenidos con éste agente se presentan en la Figura 7.11, donde se aprecia que al aumentar el contenido del (PEgA/D), la señal de difracción  $d_{001}$  para la nanoarcilla I28E, va disminuyendo al aumentar el porcentaje del agente de acoplamiento hasta un 30% en peso.



Se aprecia solo un ligero hombro a bajos contenidos de 15% para luego desaparecer por completo la señal de difracción. Indicando que con mayores contenidos de éste tipo de agente se alcanza una mayor interacción con la nanoarcilla lo que destruye el arreglo cristalográfico de ésta y la exfolia en un mayor grado con respecto al agente sin el amino alcohol (PEgAI). Lo anterior concuerda con lo reportado en trabajos anteriores [11-14] donde el amino alcohol tiene la facilidad de interactuar con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de la nanoarcilla facilitando la penetración de las cadenas poliméricas a través de las galerías de la arcilla se parándolas y exfoliándolas con mayor facilidad.

Respecto a las señales características de las NPs de Ag, se puede identificar que al aumentar el contenido de agente de acoplamiento incrementa la intensidad de los picos en valores  $2\theta$ , alrededor de  $38^\circ$  y  $44^\circ$ , ésta diferencia en la intensidad de los picos, se relaciona con el porcentaje en peso de la plata indicando que el agente de acoplamiento (PEgA/D), además de que presenta un mejor grado de exfoliación-intercalación de la nanoarcilla, también presenta una mayor compatibilidad con las NPs de Ag, respecto al polietileno injertado con AI debido la existencia de atracciones de coordinación entre las NPs de Ag y los grupos polares del amino alcohol (D).

Como ya se menciono el amino alcohol, reacciona principalmente por medio de los grupos hidroxilos con los grupos carboxílicos del ácido o anhídrido permitiendo su injerto en la cadena polimérica y dejando libres los grupos amino para interactuar ya sea con arcillas o nanopartículas de plata. Así ésta interacción se lleva principalmente a través de los grupos amino libres en el agente, como se representa en el esquema propuesto en la Figura 7.4. Donde los electrones no compartidos del nitrógeno, presente en la amina pueden actuar como ligando respecto a la plata metálica y formar un complejo, como se ha reportado en otros trabajos de investigación [96-98].

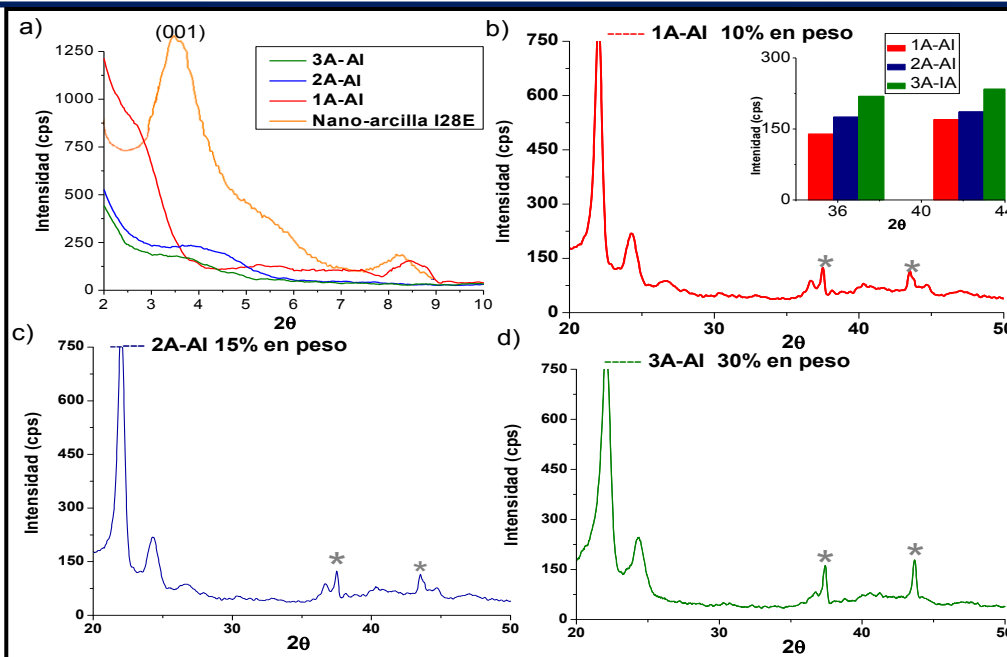


Figura 7.10. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c), y d) plata presentes en el nanocompuesto con PE funcionalizado con AI (PEgAI) a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).

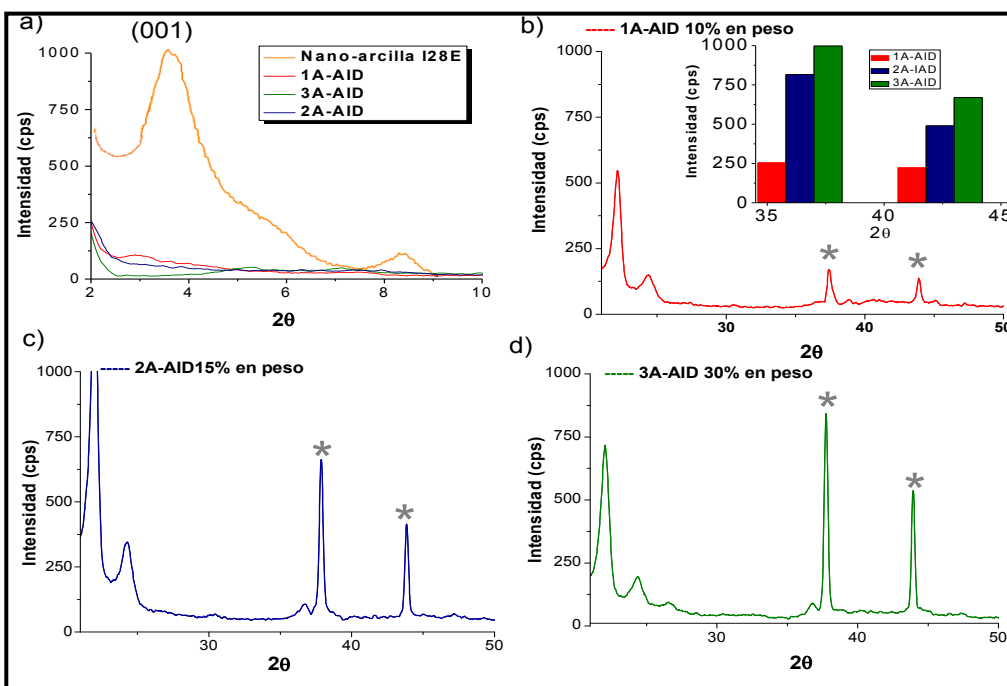
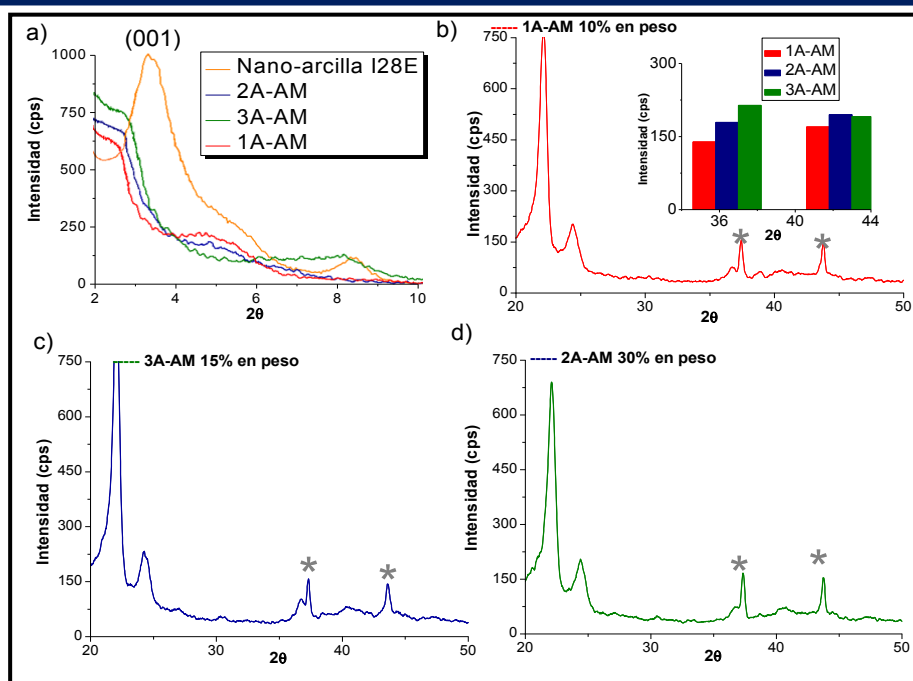


Figura 7.11. Difracción de rayos-X. a) arcilla, b), c), y d) para plata presentes en los nanocompuestos con PEG/D a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).

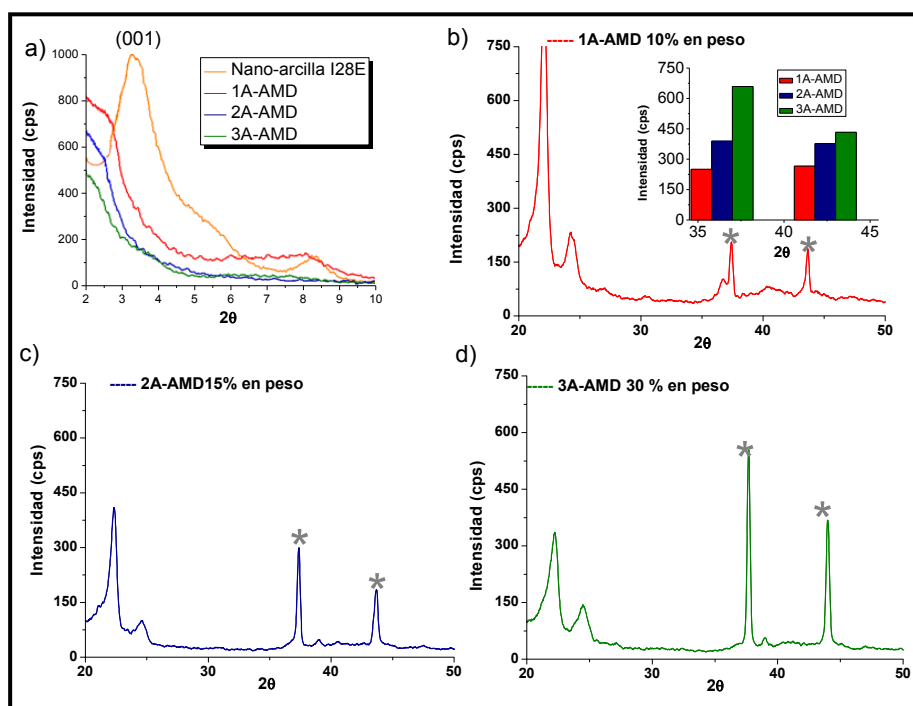
En la Figura 7.12, se muestra los difractogramas para los nanocompuestos híbridos, utilizando el PE funcionalizado con diferentes porcentajes de injertos del anhídrido maleico (PEgAM) comercial y que se adquirió con fines comparativos. Los análisis indican que se alcanzó solo una ligera exfoliación, ya que al aumentar la concentración del PEgAM, se aprecia solo una disminución en la intensidad de éstos picos más no un corrimiento significativo hacia ángulos bajos indicativo de cierto grado de intercalación en la matriz polimérica. Así se aprecian picos aunque ligeros en ángulos de difracción cercanos a  $3.8^\circ$  muy similares para los diferentes contenidos de acoplamiento. Acerca de las señales de plata a  $38^\circ$  y  $44^\circ$ , se aprecia solo un ligero incremento al aumentar la concentración del PEgAM.

El agente de acoplamiento PEgAM se modificó con el amino alcohol para obtener el PEgAMD. Como resultado, se obtuvo un mejor acoplamiento y distribución de las NPs de Ag, además de un incremento en el grado de exfoliación de la nanoarcilla. En la Figura 7.13, se observa que al aumentar el contenido PEgAMD, va disminuyendo la señal característica de la arcilla apreciándose que a contenidos mayores (del PEgAMD), la señal solo presenta ligeros hombros indicando una mayor exfoliación de ésta arcilla.

También se observa el aumento en las señales características de las NPs de Ag, en valores alrededor de  $38^\circ$  y  $44^\circ$ . Éste agente de acoplamiento presenta mejor grado de exfoliación-intercalación de la nanoarcilla, además de una mayor compatibilidad con las NPs de Ag, respecto al polietileno injertado con AM, igualmente se propone la existencia de atracciones de coordinación entre las NPs de plata y los grupos amino del PEgAMD, sin embargo éste incremento no es mayor al que se obtuvo para el agente de acoplamiento PEgAI, esto podría deberse a que el PEgAM, que se adquirió tiene 0.9% de injerto de AM en la cadena polimérica y el PEgAI que se sintetizó en este trabajo según la técnica por titulación indicó de 1 a 1.5% de injerto AI, de esta manera aumenta la compatibilidad tanto con la nano-arcilla, como con las NPs de Ag.



**Figura 7.12.** Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c), y d) para plata presentes en los nanocompuestos con PEGAM a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).



**Figura 7.13.** Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c) y d) para plata presentes en los nanocompuestos con PEGAMD a diferentes concentraciones, obtenido por el método A (Plata-Agente).

### 7.3.2.2. Análisis de difracción de rayos-X para el método B; Síntesis de Nanopartículas de plata en presencia de nano-arcilla I28E (Plata-Arcilla).

Para el caso de los nanocompuestos híbridos preparados por el método B (síntesis de NPs de Ag en la arcilla), solo se presentan los resultados de los dos agentes de acoplamiento (PEgAID y PEgAMD), que en el método anterior tuvieron los mejores resultados tanto en exfoliación-intercalación, como el aumento en la compatibilidad de las NPs de Ag.

En la Figura 7.14, se muestran los difractogramas para los nanocompuestos híbridos, utilizando el PEgAID, donde se observó que las señales de difracción presentan solo ligeros hombros en ángulos bajos al aumentar la concentración de agente de acoplamiento, esto indica una eficiente exfoliación de arcilla en los diferentes nanocompuestos híbridos, ya que las señales de difracción  $d_{001}$  en ángulos menores son indicativos de un incremento en la separación de arcilla lo que corresponde a un mayor grado de exfoliación o intercalación, atribuido a la presencia del agente de acoplamiento. Sin embargo éste mismo agente elaborado por el método Plata-Agente (o método A), presentó mayor grado de exfoliación-intercalación ya que no presenta señal de difracción indicativo de mayor separación en las laminillas de la arcilla. Por lo que el sintetizar las NPs de plata en el espacio interlaminar de nanoarcilla utilizando una metodología similar a la reportada en la literatura [99 y 107], como se esquematiza en la Figura 7.15 (método Plata-Arcilla o método B), no supera el grado de exfoliación obtenida por el método Plata-Agente. Otro efecto que se observa, es que al aumentar la concentración del PEgAID, también incrementa las señales de  $38^\circ$  y  $44^\circ$  correspondientes a la plata siendo el mayor incremento para la concentración de 30% en peso.

Por lo tanto podemos resumir que el método Plata-Arcilla (o método B), favoreció la compatibilidad de las NPs de Ag aumentando su concentración sin embargo no fue tan efectivo, como el método anterior en la exfoliación-intercalación de la arcilla. Una posible hipótesis de lo que pudiera estar pasando es que al incorporar directamente la NPs de plata en la arcilla, ésta interaccionara primero con el surfactante y los grupos polares presentes en la superficie de la arcilla incrementado la fijación de plata en el sistema mediante reacciones de intercambio iónico, pero a su vez limitando las posibles

interacciones de la arcilla con la matriz polimérica. Lo anterior llevaría a una pobre exfoliación de la arcilla y a un mayor incremento en el contenido de plata en el sistema.

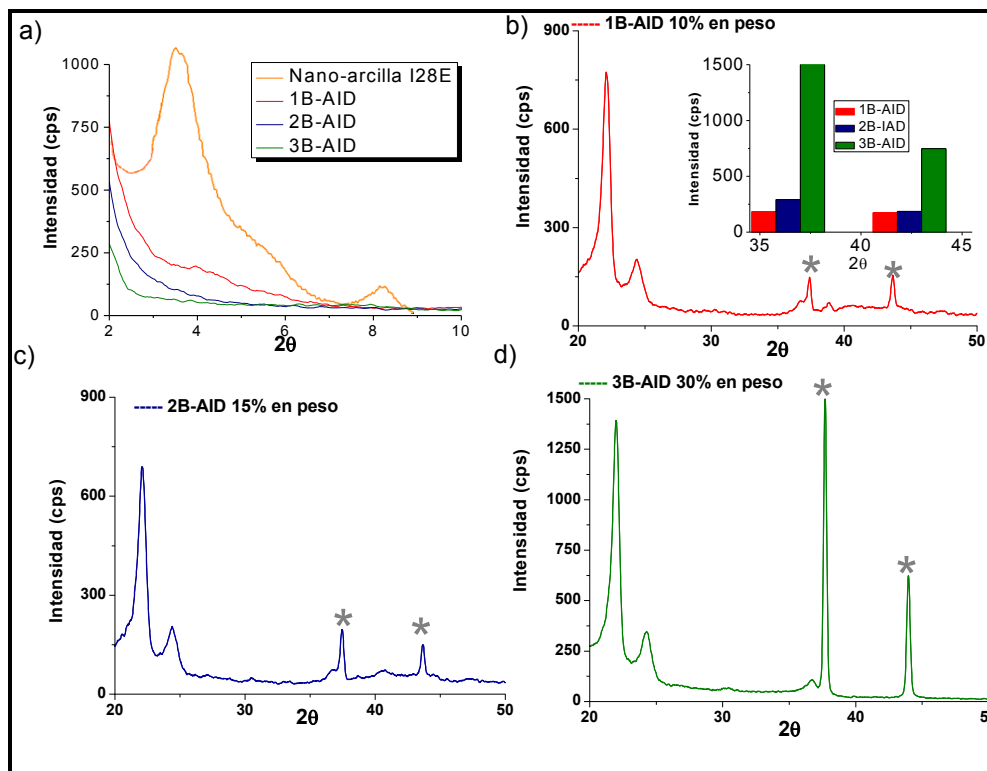


Figura 7.14. Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c) y d) plata presentes en los nanocompuestos con PEG/AID a diferentes concentraciones, obtenido por el método B (Plata-Arcilla).

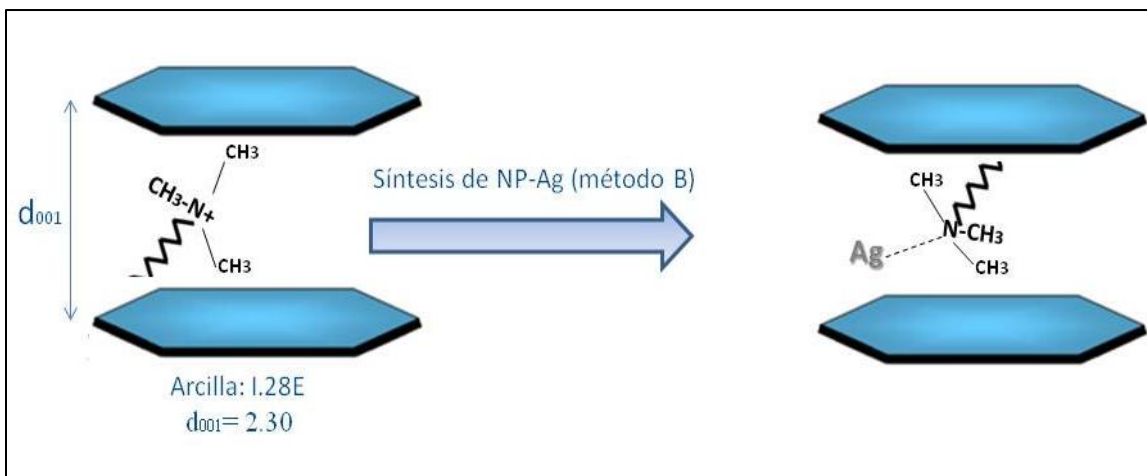
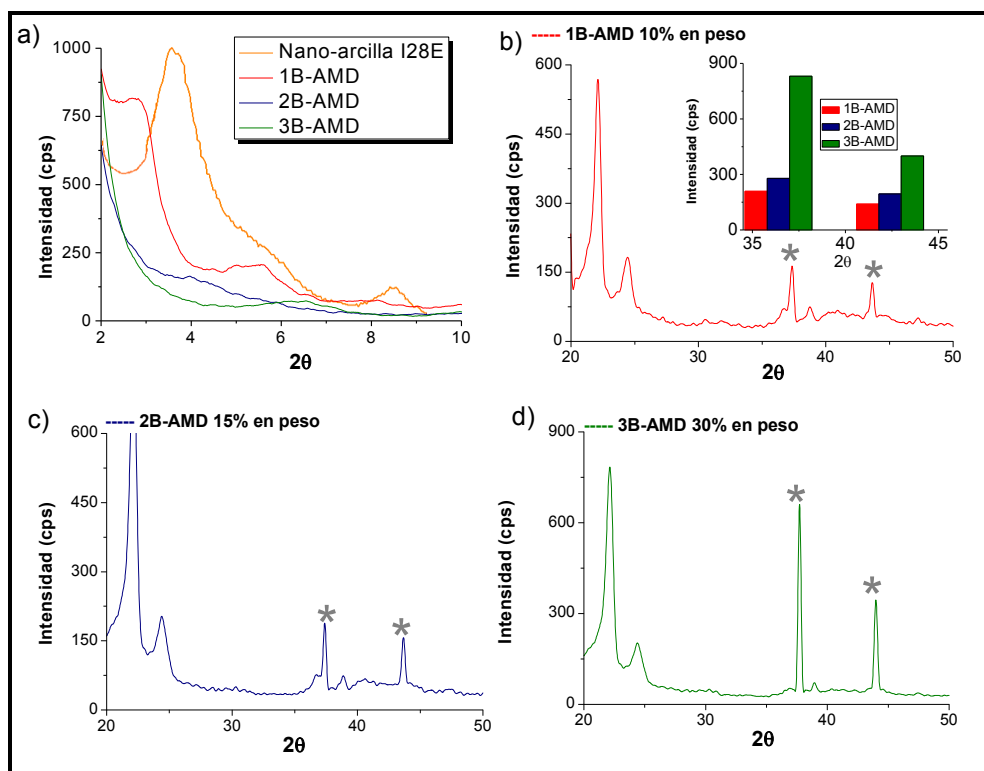


Figura 7.15. Esquema propuesto de posibles interacciones entre el surfactante de la Arcilla I28E con Ag.



**Figura 7.16.** Difracción de rayos-X, a) arcilla, b), c) y d) plata presentes en los nanocompuestos con PEgAMD a diferentes concentraciones, obtenido por el método B (Plata-Arcilla).

Los resultados de los difractogramas de los nanocompuestos híbridos, utilizando el PEgAMD se muestran en la Figura 7.16. Se puede apreciar un efecto similar al observado al utilizar PEgAID, donde al aumentar el agente de acoplamiento aumenta el grado de exfoliación y la intensidad en la señal de las NPs de Ag, sin embargo al comparar éste agente con el anterior (PEgAID), elaborado por el mismo método Plata-Arcilla. Resulta ser mejor agente de acoplamiento el PEgAID, debido a que presenta mejor grado de exfoliación de la arcilla y mayor fijación de plata según el incremento en las intensidades en las señales de 38° y 44° correspondientes a la plata.

Si también comparamos éste agente de acoplamiento (PEgAMD), pero ahora con el elaborado por el método A (o Plata-Agente), podemos asumir que al igual que con el PEgAID, el método Plata-Arcilla, favoreció la compatibilidad de las NPs de Ag aumentando su concentración sin embargo no fue tan efectivo, como el método Plata-Agente en la exfoliación-intercalación de la arcilla.

### 7.3.3.- Microscopia Electrónica de Barrido con Modo STEM

Las imágenes que serán presentadas en esta sección fueron obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido con modo STEM, (detector LEI), con voltaje de 30Kv, a diferentes magnificaciones y una distancia de trabajo de 8.1mm.

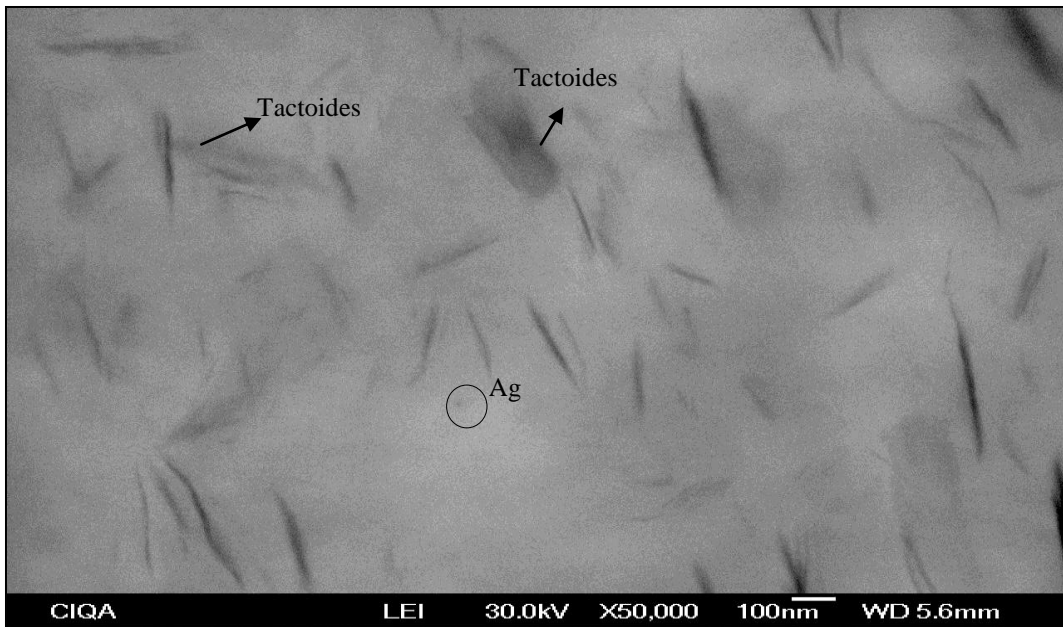
Sin embargo se consideró pertinente seleccionar solo algunas de las imágenes más representativas de todos los sistemas, en las cuales se puede observar muy claramente la distribución de la nanoarcilla y la partícula de plata con los diferentes sistemas de agentes de acoplamiento con el Polietileno.

Haciendo un análisis comparativo entre los sistemas de materiales nanoestructurados nos ha permitido apreciar de igual manera en todos los materiales y en distintas zonas de los cortes evaluados por esta técnica STEM, esto es con la finalidad de relacionar las concentraciones utilizadas entre los diferentes sistemas evaluados previamente en rayos-X.

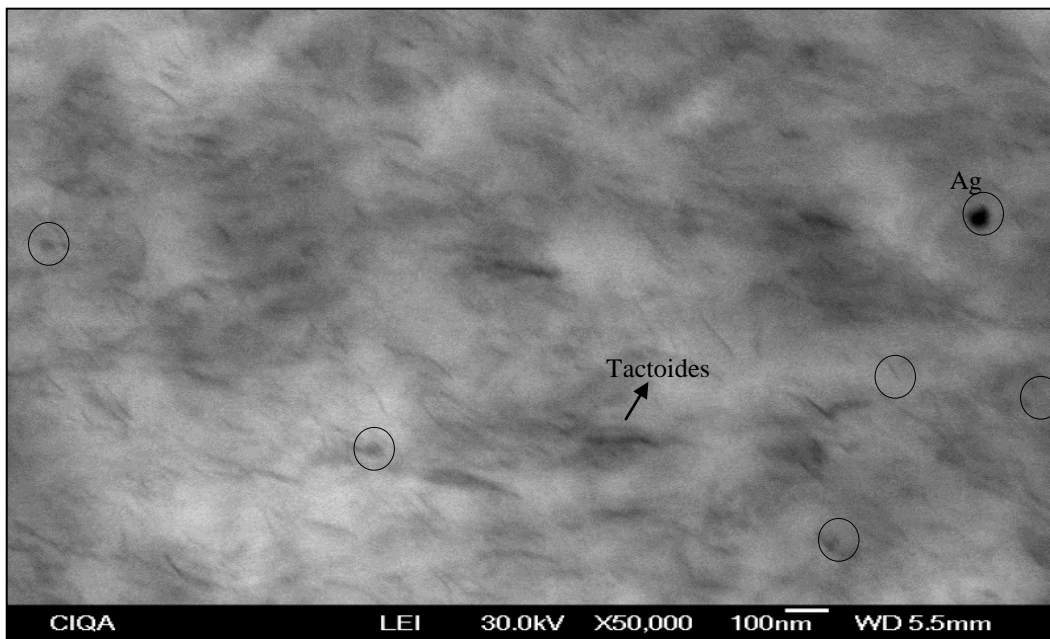
#### 7.3.3.1.- Micrografías de los diferentes Nanocompuestos Híbridos elaborados por el método A; Síntesis de nanopartículas de plata en presencia de agente de acoplamiento (Plata-Agente)

Como es sabido un difractograma de rayos-X por sí solo no puede predecir el grado de exfoliación alcanzado en un nanocompuestos con arcillas, así que es necesario la confirmación de la dispersión y exfoliación de la arcilla mediante otra técnica de microscopia la cual en este caso se corrobora mediante STEM. En la Figura 7.17, se observa la micrografía de STEM para el nanocompuesto 3A-AI, con un porcentaje de 30% en peso de agente de acoplamiento y donde se puede observar ciertos aglomerados de partículas de arcilla I28E, debido a la poca exfoliación dentro de la matriz polimérica, indicando que solo hubo un ligero acoplamiento al aumentar el contenido de ácido itacónico (AI), estos resultados concuerdan con el análisis de rayos-X donde aún en la concentración más alta, de agente de acoplamiento, se logra apreciar señales a ángulos ligeramente más bajos y con cierta menor intensidad lo que sugiere un nanocompuesto con poco grado de intercalación-exfoliación. Respecto a las NPs de Ag, no se logra apreciar partículas ya que este agente según las técnicas de caracterización anteriores presento un leve incremento en la concentración de Ag, al aumentar el contenido de PEGAI, indicando solo un ligero efecto de acoplamiento.





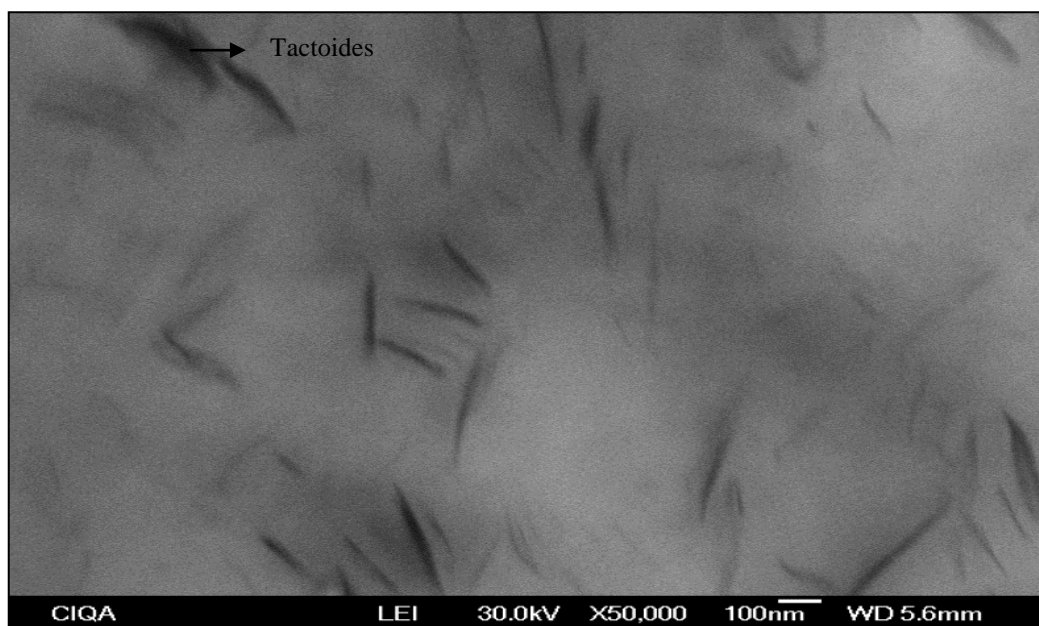
**Figura 7.17.** Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AI.



**Figura 7.18.** Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AID.

Los resultados obtenidos para el nanocompuesto PEgA/D, con una concentración de 30% en peso, se presenta en la Figura 7.18, donde se aprecia que ha este contenido del PEgA/D, existe un mejor grado de exfoliación, observan tactoides menores a los 100nm, debido una distribución más homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Esto coincide con los resultados obtenidos por rayos-X, en donde se observó que la señal de difracción  $d_{001}$  para la nanoarcilla I28E, va disminuyendo al aumentar la concentración del agente de acoplamiento hasta un 30% en peso. Respecto a las NPs de Ag, se puede identificar partículas menores a los 100nm, aunque estas no son muy evidentes debido a que se pueden confundir con la exfoliación de la arcilla.

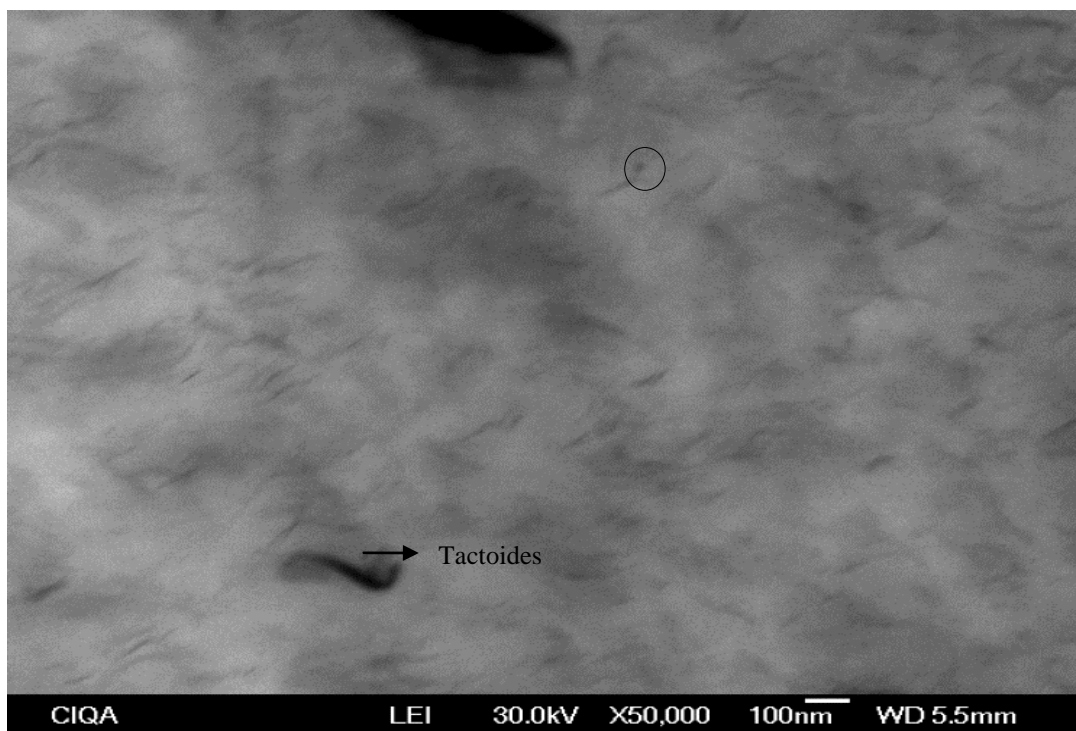
En la Figura 7.19, se muestra la micrografía para el nanocompuesto, utilizando el PE funcionalizado con anhídrido maleico (PEgAM 30% en peso) comercial y que se adquirió con fines comparativos. El análisis de la Figura indica una pobre exfoliación, en análisis que se realizo mediante la técnica de rayos-X, se puede apreciar solo una disminución en la intensidad de la señal de arcilla, más no un corrimiento significativo hacia ángulos bajos indicativo de cierto grado de intercalación en la matriz polimérica. No se parecía partículas de plata, debido a su baja concentración en estos sistemas.



**Figura 7.19.** Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AM.

Como resultado de la modificación del PEGAM con amino alcohol para obtener el PEGAMD, se obtuvo un mejor acoplamiento y distribución de las NPs de Ag, además de un incremento en el grado de exfoliación de la nanoarcilla, esto se puede observar en la Figura 7.20, donde al aumentar el contenido al 30% en peso de PEGAMD, una mayor exfoliación de ésta arcilla. También se observa las NPs de Ag, en tamaños alrededor de 100nm.

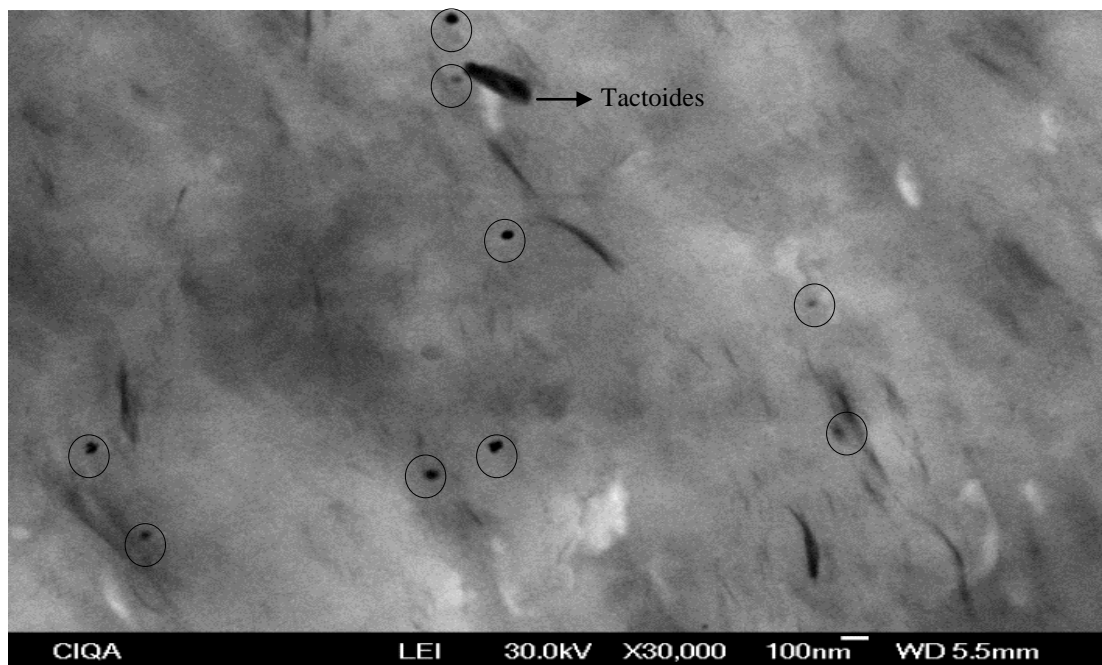
Éste agente de acoplamiento presenta mejor grado de exfoliación-intercalación de la nanoarcilla, además de una mayor compatibilidad con las NPs de Ag, respecto al polietileno injertado con AM.



**Figura 7.20.** Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3A-AMD.

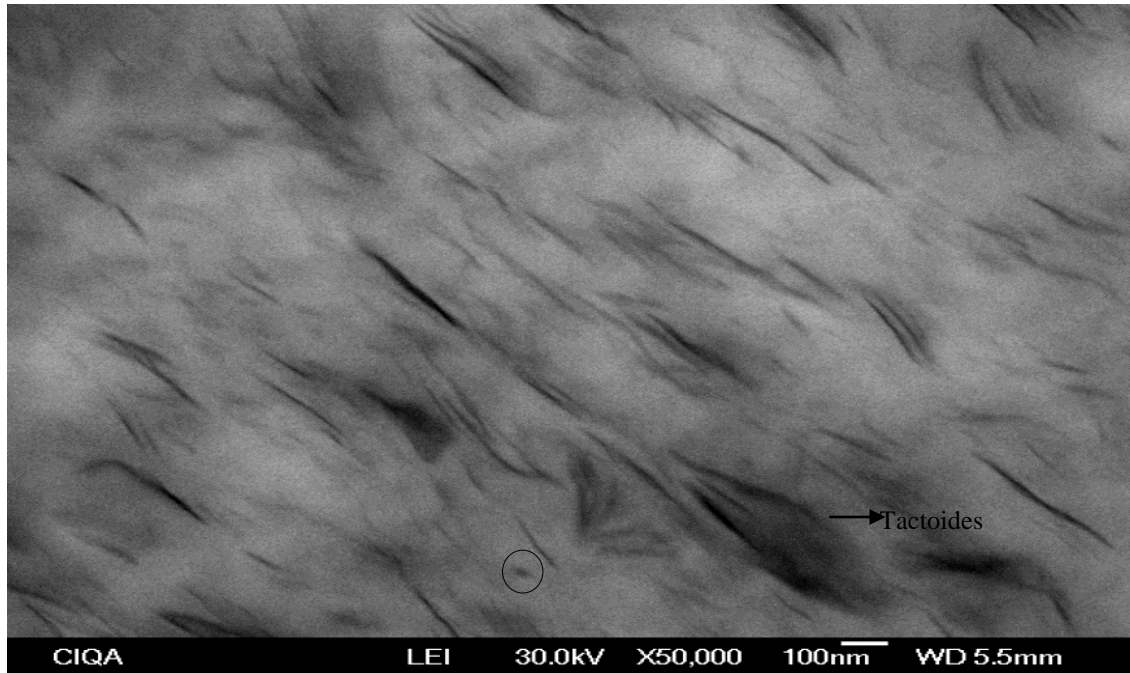
### 7.3.3.2.- Micrografías de los diferentes Nanocompuestos elaborados por el método B; Síntesis de Nanopartículas de plata en presencia de nano-arcilla I28E (Plata-Arcilla).

En la Figura 7.21, se muestran la micrografía del PEG/AID, utilizando 30% en peso. El análisis que se hizo por STEM coincidió con el de rayos-X, donde se observó que las señales de difracción para nanoarcilla se presentan en ángulos bajos, esto indica una significativa exfoliación de arcilla. También se puede observar en esta micrografía, el aumento de la concentración de las NPs Ag. Como ya se había observado por las técnicas anteriores el método Plata-Arcilla, favoreció compatibilidad de las NPs de Ag aumentando su concentración.



**Figura 7.21.** Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3B-AID.





**Figura 7.22.** Micrografías por STEM del Nanocompuesto 3B-AMD.

La micrografía obtenida del nanocompuesto, utilizando el PEGAMD se muestra en la Figura 7.22. Se puede apreciar un efecto similar al observado al utilizar PEGAD, respecto al grado de exfoliación, sin embargo se aprecia mayor número de aglomerados de arcilla o tactoides. En general los resultados de microscopia electrónica coinciden bien con los resultados obtenidos de rayos-X donde se pudo observar un mayor grado de exfoliación con el método A respecto al método B y donde el agente de acoplamiento PEGAD fue el que promovió una mejor dispersión y exfoliación de la nanoarcilla. Mientras que con el método B se logró una mayor incorporación de la plata en los compuestos como se predijo por rayos-X y se comprobó por STEM.

### 7.3.4.- Absorción Atómica.

La determinación de la concentración de plata final presente en los diferentes nanocompuestos se muestra en la Figura 7.23, para ambos métodos. Los resultados del método Plata-Agente o método A, se observa que las concentraciones de Ag obtenidas varían de 1.3 a 8.9 ppm para los diferentes nanocompuestos que se sintetizaron en este trabajo por el método A o método Plata-Agente. El mayor contenido de Ag, se obtuvo con el agente injertado con amino-alcohol a partir del PEGAI es decir el PEGAI/D. Cabe mencionar que se utilizaron las mismas condiciones de reacción para los diferentes compuestos por lo el uso de los diferentes agentes durante la síntesis y deposición sonoquímica de NPs de Ag, afecta drásticamente el contenido de Ag depositado. El PEGAI modificado con amino-alcohol (PEGAI/D), actúa como un eficiente agente de acoplamiento entre el PE y las NPs de Ag, esto se pudiera deber a la formación de un enlace coordinado entre el grupo amino del PEGAI/D y la Ag según lo reportado en la literatura [96-98]. Para el caso del método Plata-Arcilla o método B, los resultados mostraron que las concentraciones de Ag varían entre 1.7 a 11.4ppm, el mayor contenido de Ag también se obtuvo con el PEGAI/D, este contenido sobrepasa al obtenido para el mismo agente elaborado por el método Plata-Agente. Éstos resultados coinciden con los de rayos-X donde se resume; que por el método Plata-Arcilla, se favoreció la compatibilidad de las NPs de Ag y la matriz polimérica aumentando su concentración.

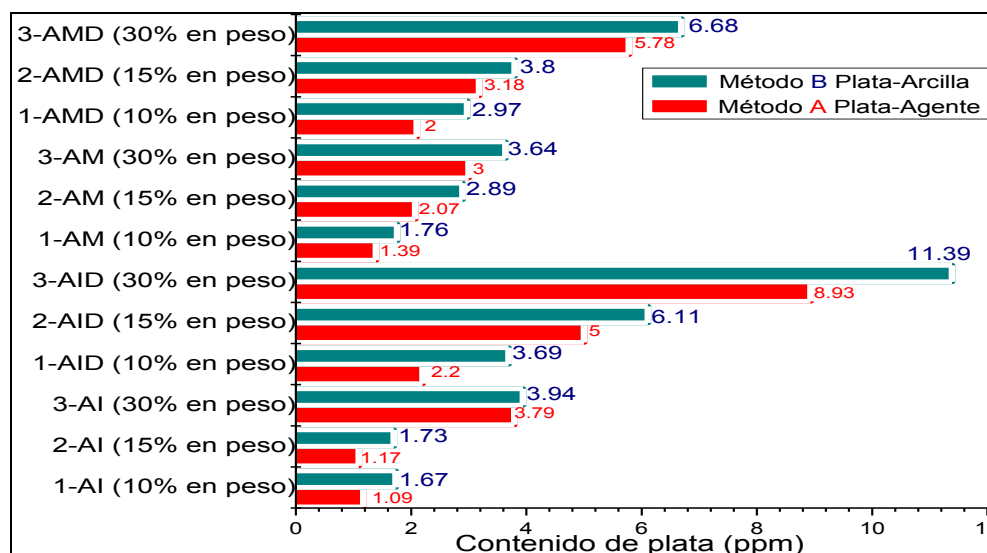


Figura 7.23. Contenido de plata en los diferentes nanocompuestos elaborados por los dos métodos.

### 7.3.5. Análisis de difracción de rayos-X con energía dispersiva (EDX).

Con el propósito de confirmar que las nanopartículas sintetizadas por los diferentes métodos fueran efectivamente nanopartículas de plata, se realizó un microanálisis para determinar su composición química mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos-X con energía dispersiva (EDX). En las Tablas 7.6, 7.7 y 7.8, se muestran los resultados de los diferentes agentes de acoplamiento mediante el análisis EDX, se observa un incremento en el porcentaje de Ag debido al aumento de la concentración del agente. Además los compuestos elaborados por el método B; Agente-Arcilla, mostraron mayor porcentaje de Ag y una disminución en los elementos de Na, Mg y Fe presentes en la arcilla I28E, ésta disminución se relaciona con el intercambio de cationes en la arcilla ya que como recientemente se ha publicado [99 y 107], las arcilla poseen la propiedad de intercambio iónico. Debido a esto se utiliza como soporte para el anclaje de los metales de transición. También se ha informado que el Na es preferentemente intercambiable por la Ag, por lo tanto la disminución de estos cationes en la arcilla. Por ésta razón podemos observar que el método Plata-Arcilla, presenta mayor contenido de Ag que el método Plata-Agente. En la Figura 7.24, se observa que para los dos métodos el agente que más contenido de plata presentó, fue el PEGAID.

**Tabla 7.6.** Análisis elemental para la concentración 10% en peso del agente de acoplamiento.

Elemento	PE/I28E	Método A	Método B		
	3%	1A-AID	1B-AID	1A-AMD	1B-AMD
Carbono (C)	96.64	91.84	90.86	90.82	90.73
Oxígeno (O)	2.29	3.29	2.22	3.76	4.39
Magnesio (Mg)	0.06	0.09	0.04	0.01	0.04
Aluminio (Al)	0.18	0.17	0.2	0.18	0.18
Silicio (Si)	0.53	0.52	0.54	0.53	0.51
Fierro (Fe)	0.28	0.4	0.19	0.46	0.2
Sodio (Na)	0.02	0.03	0	0.03	0
Plata (Ag)	0	3.66	5.95	4.21	3.95
TOTAL (%)	100	100	100	100	100

**Tabla 7.7.** Análisis elemental para la concentración 15% en peso del agente de acoplamiento

Elemento	PE/I28E	Método A	Método B		
	5%	2A-AID	2B-AID	2A-AMD	2B-AMD
Carbono (C)	94.44	81.82	79.39	85.12	85.47
Oxígeno (O)	3.81	3.74	3.8	3.8	3.8
Magnesio (Mg)	0.11	0.1	0	0.9	0.05
Aluminio (Al)	0.24	0.27	0.24	0.24	0.24
Silicio (Si)	0.89	0.84	0.87	0.88	0.86
Fierro (Fe)	0.47	0.47	0.06	0.4	0.2
Sodio (Na)	0.04	0.04	0	0.03	0
Plata (Ag)	0	12.72	15.64	8.63	9.38
TOTAL (%)	100	100	100	100	100

**Tabla 7.8.** Análisis elemental para la concentración 30% en peso del agente de acoplamiento.

Elemento	PE/I28E 5%	Método A	Método B		
		3A-AID	3B-AID	3A-AMD	3B-AMD
Carbono (C)	94.44	87.61	87.11	89.09	90.08
Oxígeno (O)	3.81	3.71	3.7	3.8	3.81
Magnesio (Mg)	0.11	0.08	0	0.9	0
Aluminio (Al)	0.24	0.24	0.25	0.26	0.24
Silicio (Si)	0.89	0.83	0.8	0.81	0.89
Fierro (Fe)	0.47	0.31	0	0.4	0
Sodio (Na)	0.04	0.02	0	0.02	0
Plata (Ag)	0	15.7	17.64	9.80	10.49
Total (%)	100	100	100	100	100



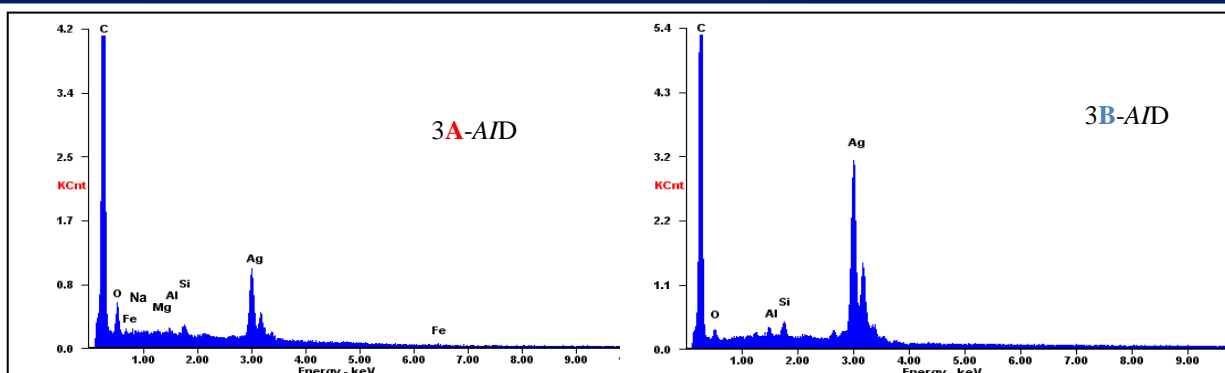


Figura 7.24. Patrón de EDX de las nanopartículas de plata depositadas sobre PEgA/D.

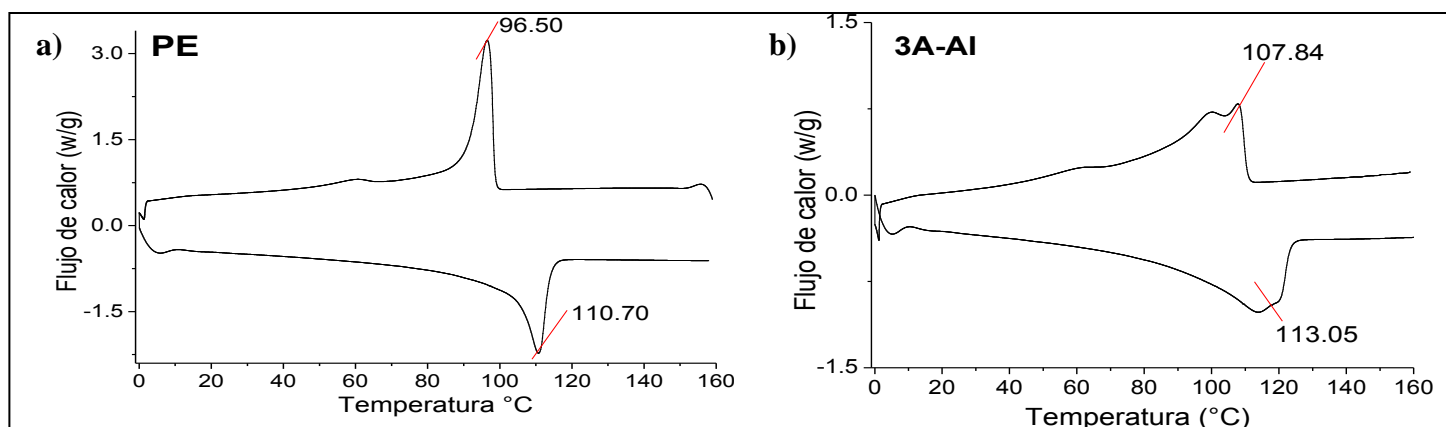
### 7.3.6.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se llevo a cabo para conocer y determinar si el método de síntesis o el tipo de agente de acoplamiento, así como si su concentración tienen algún efecto sobre los eventos térmicos de los diferentes nanocompuestos híbridos. En la Tabla 7.9, se aprecia los valores extraídos de las transiciones observadas para los diferentes nanocompuestos.

Tabla 7.9. Temperaturas de Fusión y de Cristalización para los diferentes Nanocompuestos Híbridos.

CLAVE	PE modificado con:	PEgA. Acoplamiento (% en peso)	I28E (%en peso)	Tm (°C)	Tc (°C)
1A-AI	Ácido Itacónico (AI)	10	3	110.36	97.29
2A-AI	Ácido Itacónico (AI)	15	5	110.78	96.7
3A-AI	Ácido Itacónico (AI)	30	5	113.85	107.84
1A-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	110.50	96.34
2A-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	110.50	97.20
3A-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	110.88	96.79
1A-AM	Anhídrido Maleico (AM)	10	3	110.60	95.83
2A-AM	Anhídrido Maleico (AM)	15	5	111.22	97.44
3A-AM	Anhídrido Maleico (AM)	30	5	113.05	106.91
1A-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	110.79	96.82
2A-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	110.99	96.89
3A-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	111.50	102.80
1B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	111.19	96.96
2B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	111.42	96.02
3B-AID	AI + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	109.91	96.90
1B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	10	3	110.54	97.59
2B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	15	5	110.80	98.09
3B-AMD	AM + Dimetil-amino-etoxi-etanol	30	5	112.11	105.52

En las Figuras siguientes, se muestran los termogramas de enfriamiento y del segundo calentamiento de los diferentes nanocompuestos. Para el Polietileno de referencia (Figura 7.25a), presenta una  $T_c=96.34^\circ\text{C}$  y  $T_m=110.5^\circ\text{C}$ . En los nanocompuestos observamos que al aumentar el contenido de agente de acoplamiento a un 30 % en peso, aumentamos la polaridad del nanocompuesto, esta polaridad aumenta la atracción entre las cadenas adyacentes del polímero favoreciendo el ordenamiento y son capaces de formar cristales más estables es decir de mayor espesor laminar, aumentando la temperatura de cristalización y de fusión [106]; como el 3A-AI (Fig. 7.25b y e) con  $T_c=107$  y  $T_m=113.8$  y el 3A-AM con valores muy similares;  $T_c=106$  y  $T_m=113^\circ\text{C}$ , sin embargo para el PEgA/D 30% en peso (Fig. 7.25c y d), elaborado por los diferentes métodos, no presenta, este incremento, esto pudiera ser atribuido al enlace de coordinación que existe con los grupos de la amina y la plata metálica, ya que la plata presente pudiera estar dificultando el ordenamiento de las cadenas. Para el caso del PEgAMD 30% en peso, elaborado por el método A o método Plata-Agente (Fig. 7.25f), se presenta incremento en la temperatura de cristalización, sin embargo este es menor comparado con el mismo agente pero elaborado por el método B o método Plata-Arcilla (Fig. 7.25g), lo que nos sugiere que el método Plata-Agente favorece las interacciones entre la Plata y los grupos aminos presentes en el amino-alcohol, lo contrario para el método B, que la plata es incrustada en las galerías de la arcilla, dejando los grupos aminos disponibles para favorecer la cristalización y por lo tanto el incremento en las temperaturas de fusión y principalmente en la temperatura de cristalización.



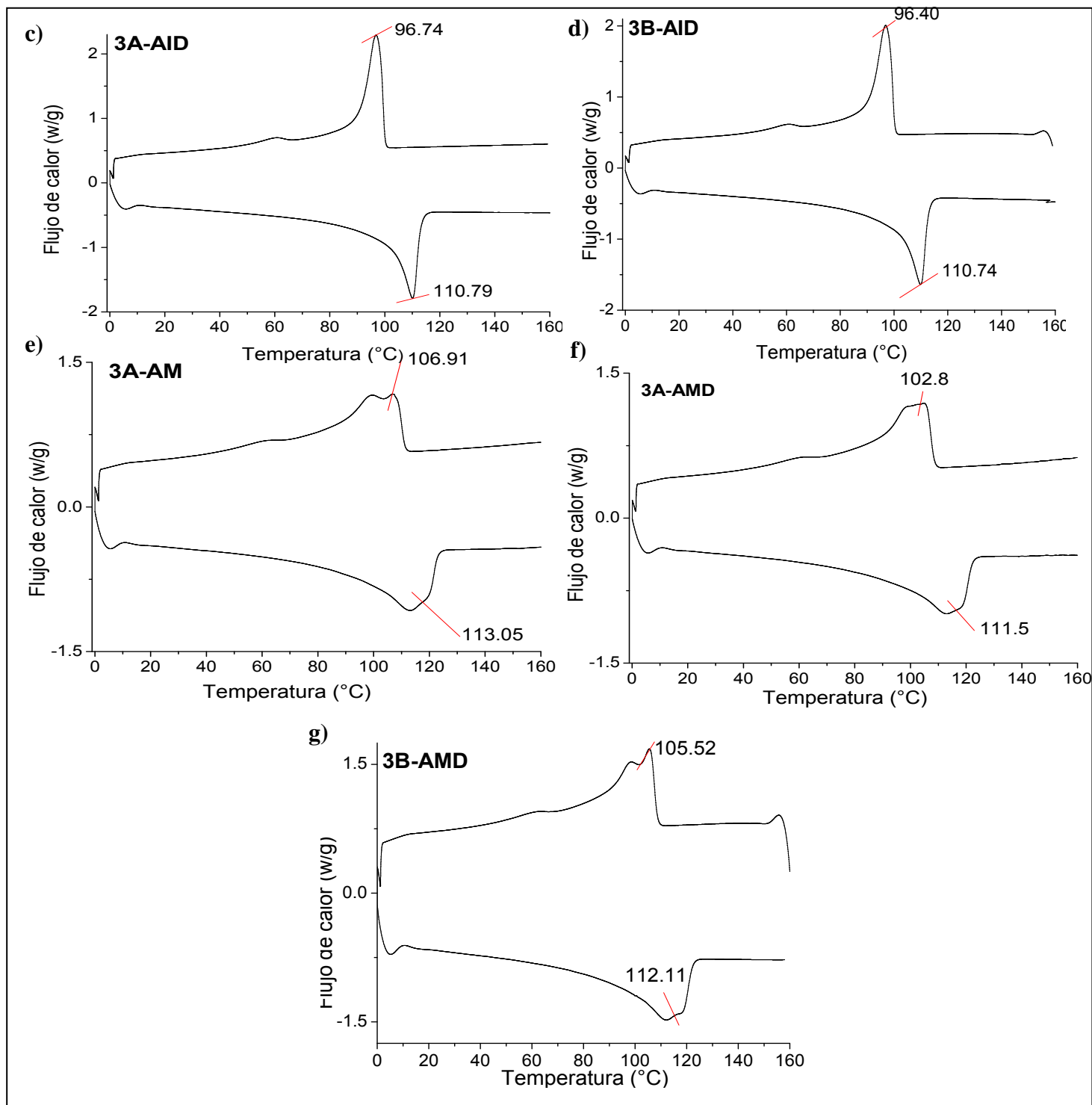


Figura 7.25. Resultado de DSC para el 3A-AID y 3B-AID.

### 7.3.7.-Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

#### 7.3.7.1.-Módulo de Almacenamiento o Módulo Elástico (E')

El análisis dinámico mecánico, permite estudiar propiedades mecánicas en función de la temperatura, así como transiciones moleculares. El módulo dinámico de almacenamiento (E'), es la propiedad más importante para evaluar la capacidad de carga de un material compuesto, que está muy cerca el modulo de flexión, según lo medido por ASTM D-790 [111].

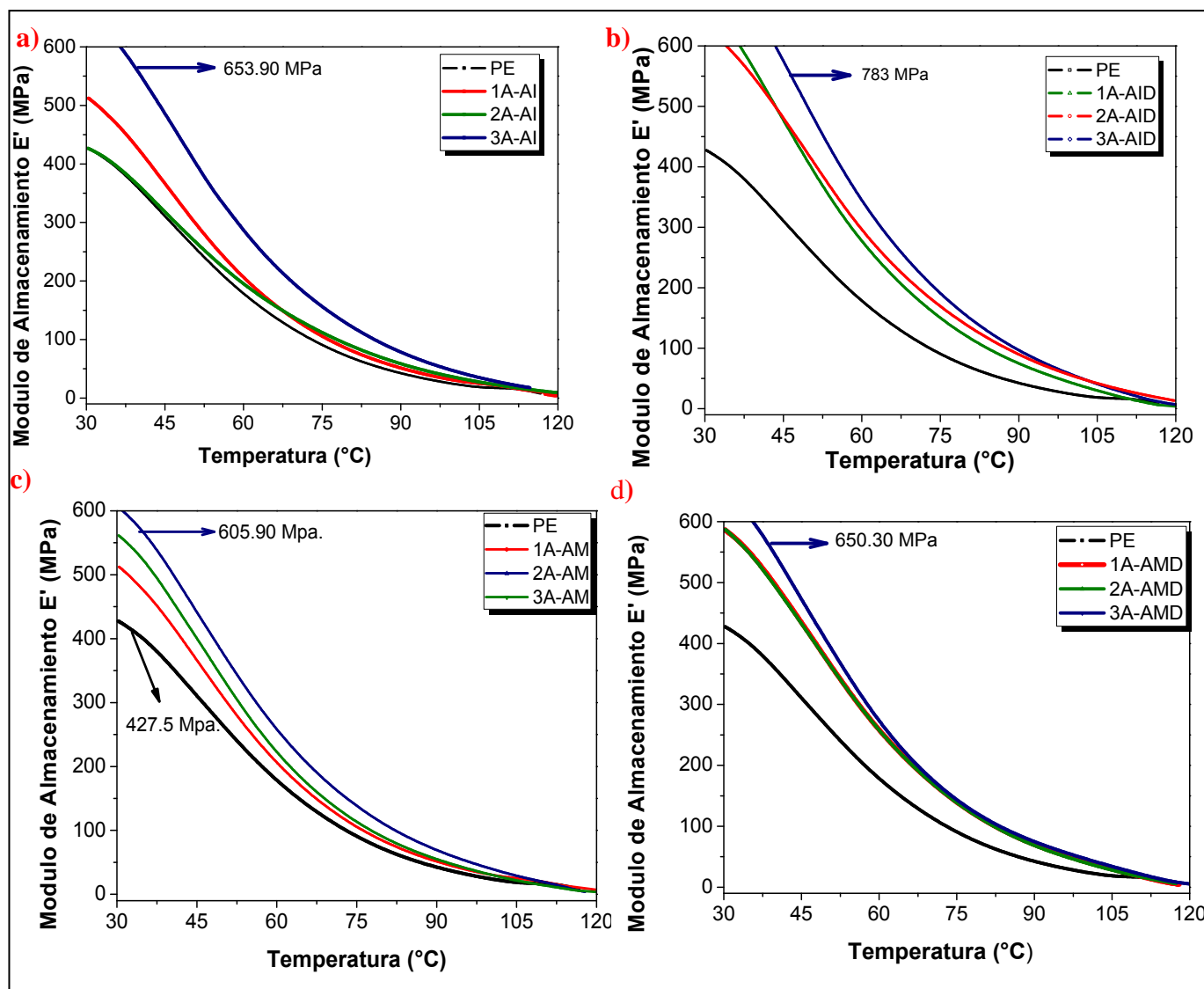


Figura 7.26. Modulo de Almacenamiento para los Nanocompuestos por el Método A.

Para el caso de la Figura 7.26a, b, c y d, se presentan los resultados del modulo elástico o de almacenamiento ( $E'$ ), para los nanocompuestos a base de *AI*, *AID*, *AM* y *AMD* del método A, podemos observar que conforme aumentamos el contenido de estos agentes de acoplamiento en los nanocompuesto, también aumentamos el modulo elástico que esté relacionado directamente con la rigidez del material, es decir el incremento puede ser relacionado a la mayor fuerza de adhesión interfacial entre la matriz polimérica, la nanoarcilla y las nanopartículas de plata a causa de una mayor compatibilización y produce un compuesto mucho más rígido.

Mientras que para la Figura 7.27a y b, se presentan los resultados del modulo de almacenamiento para los compuestos *AID* y *AMD* pero elaborados por el Método B, se obtuvo el mismo efecto conforme aumentamos el contenido de agente de acoplamiento los módulos aumentan sin embargo estos resultado presentan módulos más bajos comparados con el Método A, esto pudiera ser relacionado a la diferencia en compatibilidad debido que al incorporar directamente las NPs de Ag en el espacio interlaminar de la arcilla, estas interactúen primero con el surfactante de la arcilla, atreves de su grupos amino, presentado mayor incremento en la fijación de la Ag, pero a su vez limitando las posibles interacciones de la arcilla con la matriz polimérica. Lo anterior llevaría a una menor compatibilidad y menor adhesión interfacial por lo tanto menor rigidez en la molécula.

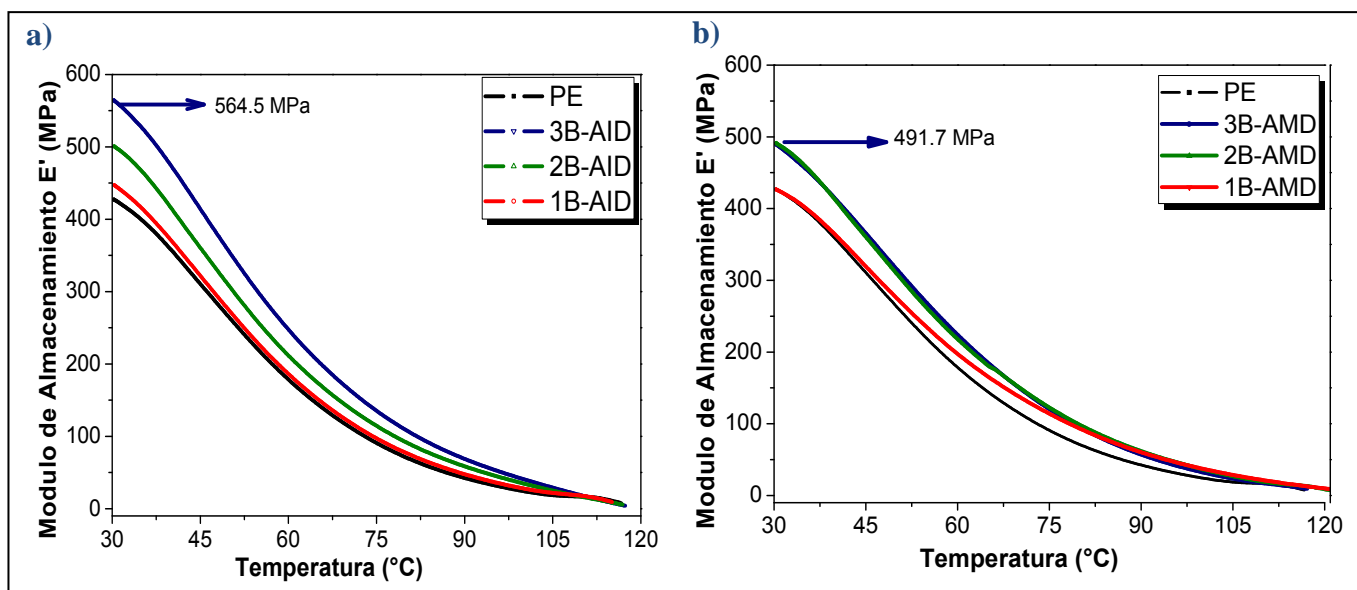
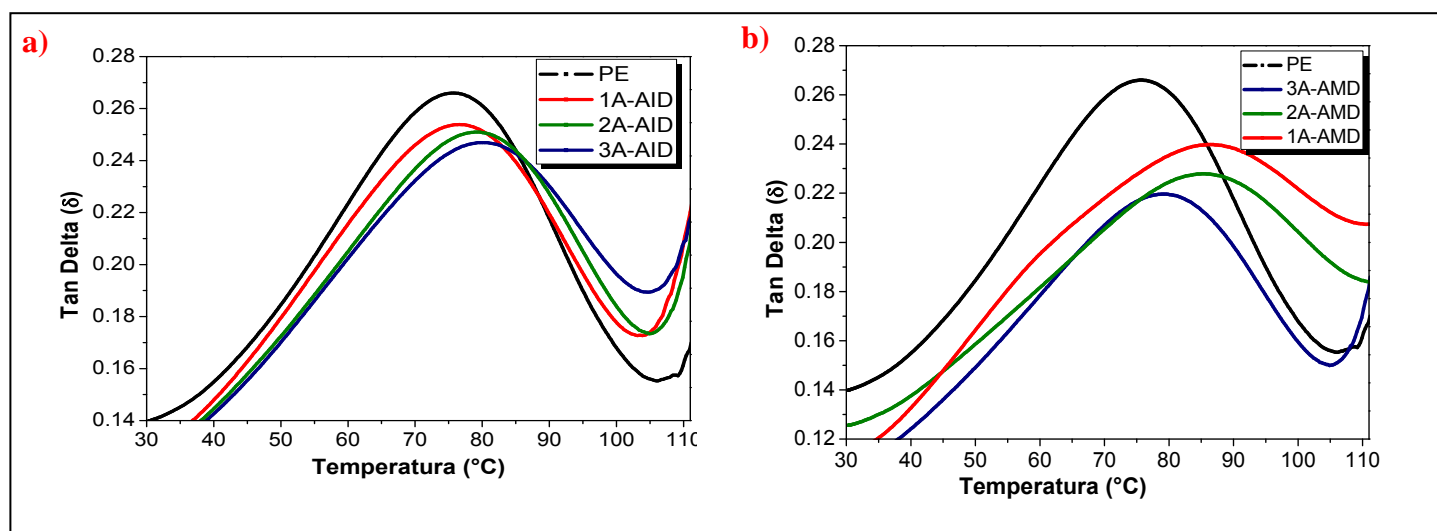


Figura 7.27. Modulo de Almacenamiento para los Nanocompuestos por el Método B.

### 7.3.7.2.- Factor de pérdida (Tan $\delta$ )

La relación entre el modulo de pérdida ( $E''$ ) y el modulo de almacenamiento ( $E'$ ), se conoce como factor de pérdida ( $\tan \delta$ ), esta cantidad es la medida de equilibrio entre la fase elástica y la fase viscosa en una estructura polimérica. En la Figura 7.28a, b, c y d, muestra el  $\tan \delta$  contra los intervalos de temperatura, para los nanocompuestos elaborados con *AI*, *AID*, *AM* y *AMD* por el Método **A**. Se ha reportado [108, 109], que al restringir el movimiento de las moléculas debido a la adición de unidades polares y/o además del incremento en rigidez de la cadena, reduce la altura del pico del  $\tan \delta$ , este efecto es fácil de apreciar conforme aumentamos el contenido del agente de acoplamiento tanto para el Método A (Fig.7.28a, y b).



**Figura 7.28.** Factor de pérdida ( $\tan \delta$ ), de los nanocompuesto elaborados por el Método **A**.

El Método B (Figura 7.29a y b), reducimos significativamente altura de la señal del  $\tan \delta$ . Es decir al reducirse la intensidad del pico  $\tan \delta$  el material se vuelve más rígido con menor resistencia al impacto, es decir se reduce el efecto “dumping” o de amortiguamiento en el compuesto. Se puede decir que aunque este pico de  $\tan \delta$  no está relacionado directamente con la  $T_g$  del material si puede estar relacionado con otro tipo de transacciones térmicas por lo que su traslado hacia temperaturas mayores pudiera también relacionarse con un incremento en la rigidez del sistema. Así se observa en estas

Figuras que ambos métodos promueven un traslado del pico de  $\tan \delta$  hacia temperaturas mayores y este traslado es más notable con mayor contenido de agente de acoplamiento. Lo anterior pudiera estar relacionado con el grado de interacción que se promueve con los diferentes tipos de agentes de acoplamiento que al incrementar las interacciones entre las nanopartículas inorgánicas y la matriz polimérica esto promueve un mayor grado de rigidez y estabilidad dimensional a mayores temperaturas.

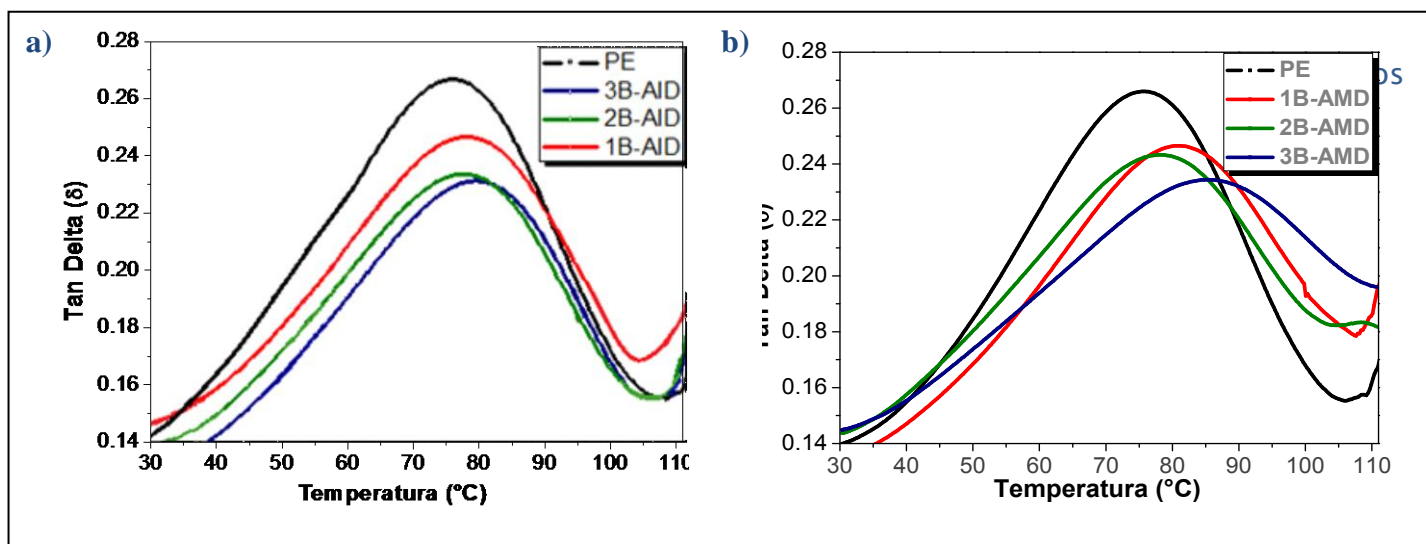


Figura 7.29. Factor de pérdida ( $\tan \delta$ ), de los nanocompuesto elaborados por el Método B.

### 7.3.8.- Análisis Termo gravimétrico (TGA)

Los resultados obtenidos a partir del análisis termo gravimétrico de los nanocompuestos con los diferentes agentes de acoplamiento elaborados mediante los dos métodos (Tabla 7.10), mostraron cambios en la temperatura máximas de descomposición conforme se aumento el contenido de la nanoarcilla y del agente de acoplamiento, este incremento fue más evidente para concentraciones máxima del agente de acoplamiento, también se observó valores muy semejantes en el porcentaje en peso de los residuos, a excepción de los nanocompuestos 3A-AID y 3B-AID. El agente de acoplamiento AID ha demostrado que se relaciona directamente con el contenido de plata, es decir, si aumentamos el porcentaje de AID el nanocompuesto presentará mayor contenido de plata.

**Tabla 7.10.** Temperatura de descomposición máxima para los diferentes nanocompuestos.

CLAVE	PEgA. Acoplamiento (% en peso)	I28E (% en peso)	Temp. de Descomposición max. ( °C )	Residuo ( % en peso )
PE	-	-	470.22	0
PE/I28E	-	3	469.90	1.32
PE/I28E	-	5	472.08	2.77
1A-AI	10	3	470.34	1.59
2A-AI	15	5	472.10	2.85
3A-AI	30	5	473.84	3.00
1A-AID	10	3	471.50	1.46
2A-AID	15	5	472.55	2.96
3A-AID	30	5	479.60	5.28
1A-AM	10	3	473.09	2.94
2A-AM	15	5	470.70	3.21
3A-AM	30	5	476.00	3.36
1A-AMD	10	3	472.40	1.70
2A-AMD	15	5	473.02	2.89
3A-AMD	30	5	477.33	3.68
1B-AID	10	3	469.94	1.89
2B-AID	15	5	471.49	3.19
3B-AID	30	5	476.32	6.94
1B-AMD	10	3	472.52	1.90
2B-AMD	15	5	472.93	2.85
3B-AMD	30	5	475.82	3.68

Para las concentraciones de 30% en peso de agente de acoplamiento de los dos métodos, se muestran en la Figura 7.30, en donde se grafica el porcentaje de pérdida en peso con respecto a la temperatura de descomposición, aunque no es tan evidente se puede observar un incremento en la estabilidad térmica y por lo tanto en la temperatura de descomposición máximas, comparados con el PE como referencia, esto se debe a la incorporación nanoarcilla a la matriz polimérica, ya que contribuye a retardar la degradación térmica del polímero, lo cual es atribuido al ordenamiento de las laminillas de la arcilla que conforman las galerías y principalmente a su adecuada dispersión en la matriz polimérica que repercute directamente en el buen desempeño en su estabilidad térmica, este incremento es más evidente para el Método A (Agente-Plata), que para el Método B (Plata-Arcilla), ya que como se pudo



observar en otras técnicas, como rayos-X, este método no fue tan efectivo para la exfoliación-intercalación de la nanoarcilla. Sin embargo este método favorece la compatibilidad de las NPs de Ag aumentando su concentración y esto también se observa por la técnica TGA, donde obtenemos para 3B-A/D residuo cercano al 7% indicando que en este residuo se pudieran encontrar la arcilla además de las NPs de Ag. Así para esta misma muestra pero elaborada por el método A (3A-A/D) se obtuvo un residuo cercano al 5%.

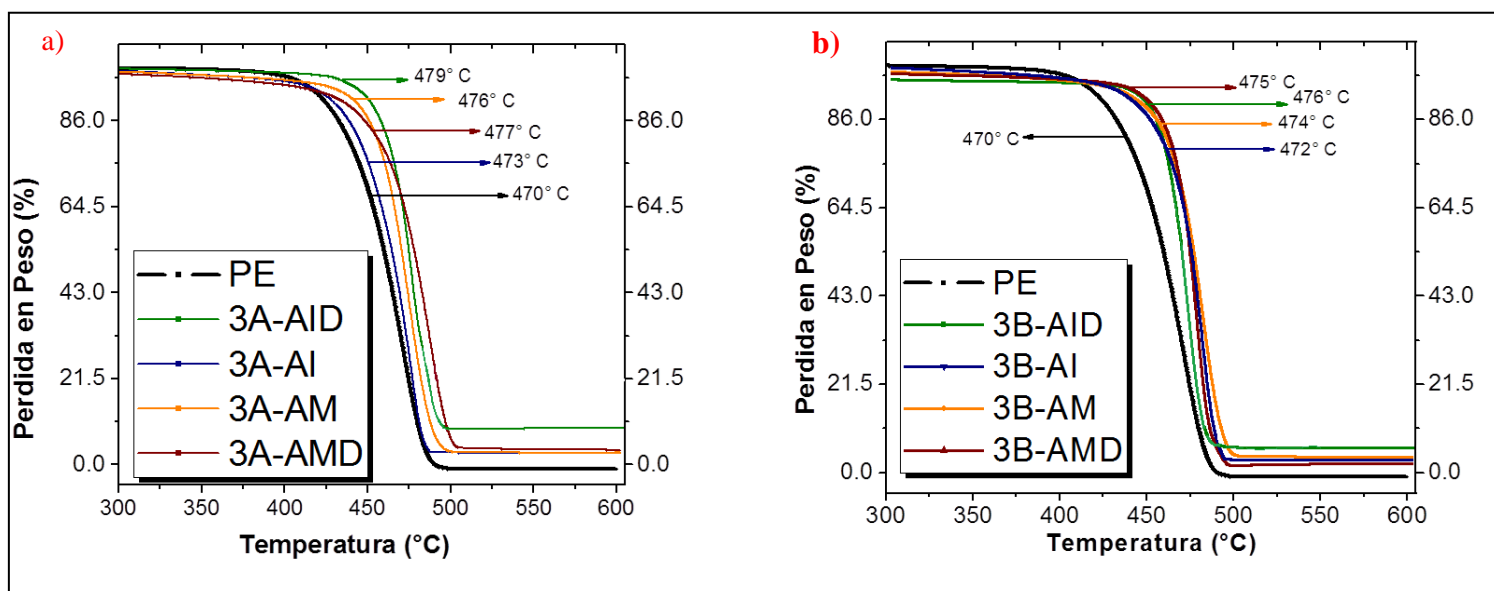


Figura 7.30. Termogramas de los Nanocompuestos a) Método Agente-Plata y b) Método Plata-Arcilla.

### 7.3.9.- Actividad Antimicrobiana

Se evaluó la actividad antimicrobiana de los diferentes agentes de acoplamiento sin contenido de NPs de plata, para determinar principalmente si la sal de amonio cuaternaria formada en los agentes a base de amino-alcohol presentaba actividad antifúngica y antimicrobiana, sin embargo, se obtuvo como el mismo resultado de crecimiento bacterias (*Escherichia coli*) y de hongos (*Aspergillus niger*), al PE de referencia, por lo que no presentaron efecto alguno en la inhibición y tampoco en la actividad antimicrobiana, esto se pudiera deber a que las sales de amonio que presentan actividad antimicrobial y que se reportan en la literatura son principalmente de cadena alquílica larga [110 y 111]

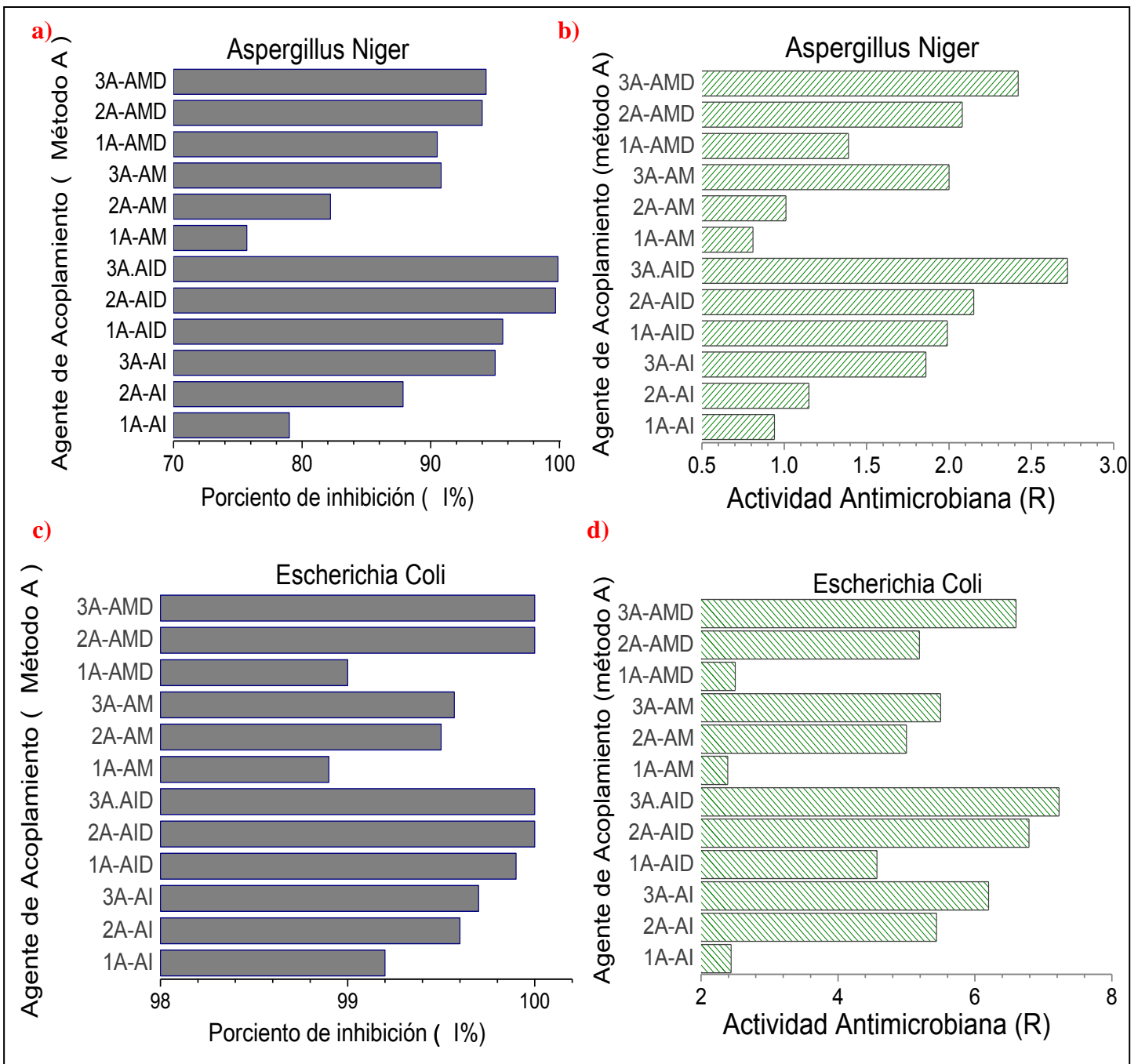
### 7.3.9.1. – Actividad antimicrobiana frente a *Aspergillus niger* y *Escherichia coli* para el método A; Síntesis de nanopartículas de plata en presencia de agente de acoplamiento (Plata–Agente)

Para los diferentes nanocompuestos elaborados por el método A (Plata-Agente), de acuerdo a los resultados antimicrobianos se puede observar en la Figura 7.31, incisos a y c, que los nanocompuestos con concentración de 30% en peso de los diferentes agentes de acoplamiento, mostraron porcentajes de inhibición mayores a 99%, así como un valor de actividad antimicrobiana (R), mayor a 2, que clasifica como material antimicrobiano según el estándar industrial Japonés JIS Z 2801 [112].

Para las concentraciones de 15% en peso solo los agentes de acoplamiento a base de amino alcohol (PEgAMD y PEGAID), siendo los NCs 2A-AID y 2A-AMD respectivamente, clasificaron la prueba. Ninguno de los agentes de acoplamiento con 10% en peso, evaluados frente a *Aspergillus niger*, clasificó en la norma, como material antimicrobiano.

El nanocompuestos 3A-AID (con 30% en peso del PEGAID), presentó mayor valor de actividad antimicrobiana debido a que presenta el mayor contenido de plata, según las técnicas de caracterización; absorción atómica y difracción de rayos-X. El agente de acoplamiento 3A-AID (con 30% en peso del PEGAID), fue el que mayor inhibición presentó tanto para la bacteria como para el hongo.

Los porcentajes de inhibición y la actividad antimicrobiana obtenidos para la bacteria *Escherichia coli*, que se muestran en la misma Figura 7.31, inciso b y d, fueron mayores a los obtenidos para el hongo *Aspergillus Niger*.



**Figura 7.31.** Actividad antimicrobiana frente *Aspergillus niger* y *Escherichia coli*, para el método A (Plata-Agente).

Esto se debe principalmente al mecanismo de acción mediante el cual los iones de plata atacan y matan a las bacterias a diferencia del hongo. Los iones plata principalmente interactúan con el grupo tiol de la enzima, vital para la respiración y alimentación de las bacterias, además de dañar la pared celular y de interferir con la reproducción celular de la bacteria [113]. Respecto a las NPs de plata en el rango entre los 1 a 10 nm tienen la capacidad de penetrar la membrana celular y afectar funciones básicas, tales como respiración y permeabilidad [114].

Para el caso del hongo *Aspergillus Niger*, es de aspecto filamentoso lo que dificulta el ataque antimicrobiano. Sin embargo se ha reportado mecanismo antifúngico. Las NPs de plata alteran principalmente la morfología de la espora hasta llegar a su colapso después de 36 horas de exposición. Según el estudio realizado por el departamento de Botánica en la Facultad de Ciencias, Universidad de El Cairo[115], las NPs de plata se acumulan hasta penetrar la superficie de las esporas y la pared celular, por lo que la membrana plasmática y los componentes de las esporas se dañaban inhibiendo la germinación de la espora además de la reproducción del ADN debido al efecto de las nanopartículas de plata.

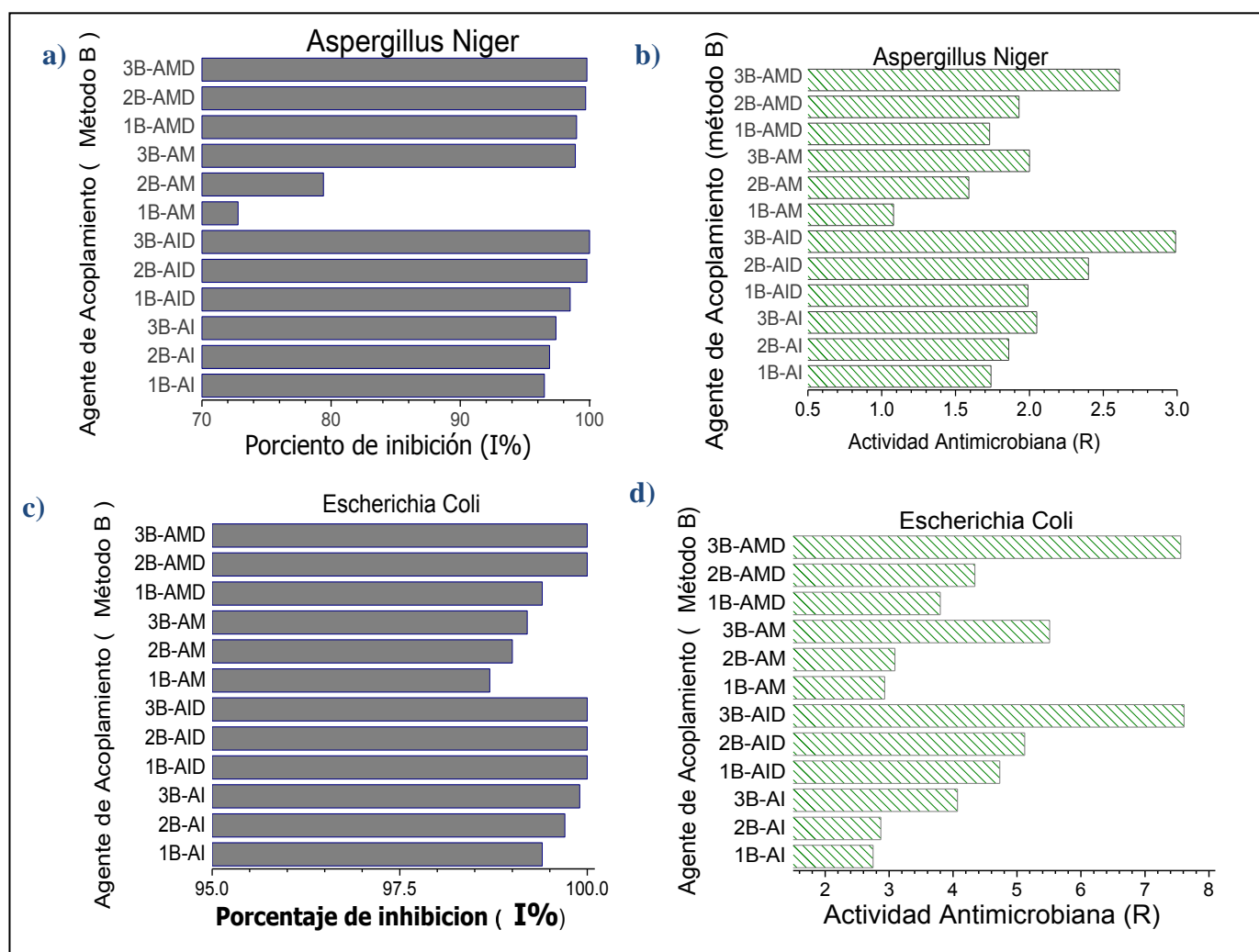
### **7.3.9.2.- Actividad antimicrobiana frente *Aspergillus niger* y *Escherichia coli* para el método B; Síntesis de Nanopartículas de plata en presencia de nano-arcilla I28E (Plata-Arcilla).**

Los resultados antimicrobianos de los diferentes nanocompuestos elaborados por el método B (Plata-Arcilla), se observa en la Figura 7.32, los incisos a y c muestran la actividad antimicrobiana frente a *Aspergillus niger*, donde se observa que a una concentración de 30% de agente acoplamiento, presenta valores de inhibición mayores al 99% así como un valor de actividad antimicrobiana (R), superior a 2, clasificando para la norma industrial japonés anteriormente citada.

Cabe mencionar que se utilizaron las mismas condiciones de ración para elaborar los nanocompuestos mediante el método Plata-Arcilla, por lo que el agente PEG-AID se relaciona directamente con el contenido de plata, siendo el 3B-AID (con 30% en peso del PEG-AID) el que mayor concentración de

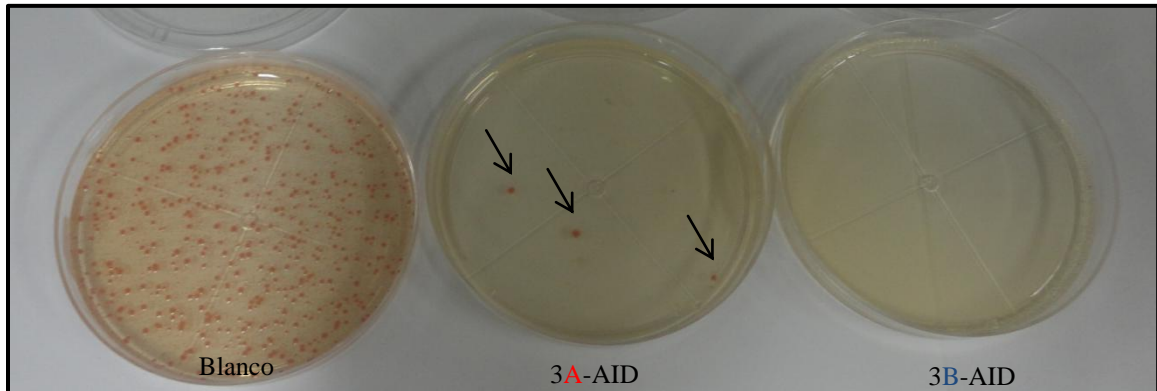
plata presento. Para las concentraciones de 15% en peso el único nanocompuesto que clasifiqué con un valor superior a 2 de actividad antifúngica y 99% de inhibición, fue el 2B-AID.

Para los nanocompuestos con concentraciones de 10% en peso de agente de acoplamiento no presentaron actividad antifúngica frente a *Aspergillus Niger*. También se evaluaron éstos nanocompuestos frente a *Escherichia coli*, se observan en los incisos b y d de la Figura 7.32, los valores se muestran muy por encima de los obtenidos por la evaluación frente al hongo, es decir, concentraciones de 10% en peso de agentes de acoplamiento fueron suficientes para tener una eficiencia en la inhibición y valores de actividad antifúngica mayores a 2.

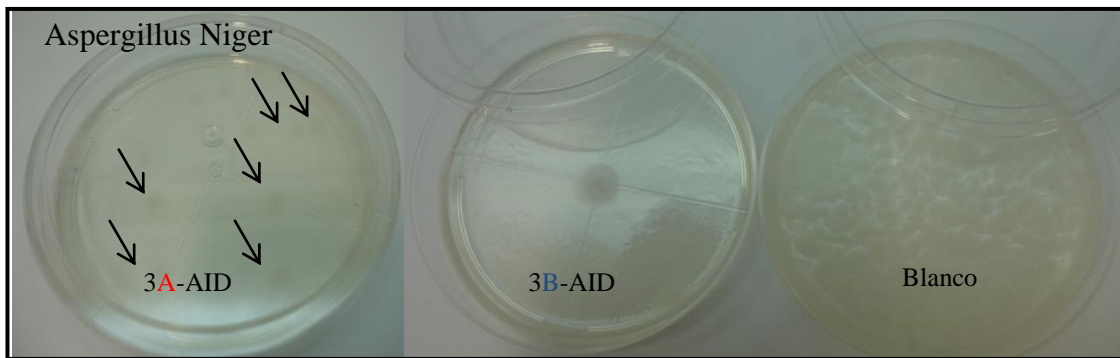


**Figura 7.32.** Actividad antimicrobiana frente a *Aspergillus niger* y *Escherichia coli* para el método B (Plata - Arcilla).

También se observó que el agente de acoplamiento 3B-AID (con 30% en peso del PEG-AID), fue el que mayor inhibición y actividad antifúngica presentó tanto para la bacteria como para el hongo como se muestran en las Figura 7.33 y 7.34.



**Figura 7.33.** Actividad antimicrobiana frente a *Escherichia coli*, para el agente de acoplamiento modificado con amino alcohol, elaborado por los dos métodos.



**Figura 7.34,** Actividad antimicrobiana frente a *Aspergillus niger*, para el agente de acoplamiento modificado con amino alcohol, elaborado por los dos métodos.

### 7.3.10.- Propiedades de Barrera

Se midieron las propiedades barreras de los nanocompuestos es decir se midió la transmisión al oxígeno y la transmisión al vapor de agua, con el objetivo de investigar el efecto que tiene el tipo y contenido de los agentes de acoplamiento con respecto a la eficiencia distribución y dispersión de las nanoarcilla, así como determinar si el contenido de plata presenta algún efecto sobre las propiedades barreras.

#### 7.3.10.1.- Transmisión de Vapor de Agua

Se midió la transmisión al vapor de agua mediante el equipo de permeabilidad al vapor de agua W3/31 a una temperatura de 37.8° C, humedad de 100% y la área de prueba fue de 50 cm<sup>2</sup>. En la Tabla 7.11, se muestran los resultados obtenidos de los diferentes nanocompuestos. Se puede observar en esta tabla que la sola incorporación de arcilla al polietileno le modifica las propiedades de barrera al reducir ligeramente la permeabilidad al vapor de agua y que al incrementar el contenido de arcilla esta disminución es más notoria. Analizando las formulaciones elaboradas por el método A (Plata-agente), se observa que al incorporar el agente de acoplamiento a base de PEGAI se presenta solo una ligera disminución en la permeabilidad del vapor de agua. Mientras que al incorporar el agente de acoplamiento a base de PEGAI/D la disminución de la difusión de este gas se hace más notoria. Llegando a reducir la permeabilidad al vapor de agua en un 21% al utilizar la mayor concentración de este agente. Por otro lado las formulaciones con los agentes de acoplamiento a base de anhídrido maléico (AM) presentan un comportamiento similar. Observándose también que al utilizar el agente de acoplamiento a base de amino-alcohol las propiedades de barrera al vapor de agua se ve favorecida. En general las mejores propiedades de barrera para estas formulaciones fueron las obtenidas al utilizar el agente de acoplamiento a base de PEGAI/D. Esta disminución en la velocidad de transmisión del vapor de agua al introducir nano-arcillas principalmente exfoliadas es atribuida a la formación de una red de obstáculos por las galerías de la arcilla lo cual dificulta la difusión de los gases a través de la matriz polimérica. Se pudo apreciar que esta difusión se ve afectada por el tipo y la concentración de los diferentes agentes de acoplamiento. Se encontró que para el Método A en general al aumentar el contenido de los diferentes agente de acoplamiento, observamos en Figura 7.35a y b, una disminución en la transmisión del vapor de agua lo cual se explica por el hecho de que los agentes de acoplamiento

permiten una mayor intercalación del polímero dentro de las galerías de la arcilla llevándola a separarse o exfoliarse y creando así un laberinto más tortuoso para la difusión de los gases a través del matriz polimérica. Por otro lado al analizar las formulaciones elaboradas por el Método B (Arcilla-plata) se observó algo inesperado en cuanto a las propiedades de barrera ya que para todos los casos en los que se utilizó altos contenidos de agente de acoplamiento la velocidad de transición del vapor de agua aumento en lugar de disminuir como sucedió para el método A (Plata-agente). Esto pudiera estar relacionado con los resultados anteriormente obtenidos donde se observó que por este método se alcanza un menor grado de intercalación o exfoliación ya que en este método el agente de acoplamiento no fue tan efectivo en exfoliar la arcilla. Como se mencionó el incorporar directamente la plata dentro de las galerías de la arcilla ésta interaccionara primero con el surfactante y los grupos polares presentes en la superficie de la arcilla incrementando su fijación mediante reacciones de intercambio iónico, pero a su vez limitando las posibles interacciones de la arcilla con el agente de acoplamiento. Esto como ya se dijo conlleva a una pobre exfoliación de la arcilla que a su vez modifica las propiedades de barrera a los gases al presentar un menor laberinto para la difusión de los gases a través de la matriz. Lo anterior se pudo corroborar con los resultados de rayos-X, para el Método B, los que mostraron menor exfoliación de la arcilla, lo que conduce a la formación de tactoides o agregados de arcilla que permiten que el gas pueda difundir con mayor facilidad.

**Tabla 7.11.** Transmisión de vapor de Agua y al Oxígeno de los diferentes nanocompuestos.

CLAVE	PEgA. Acoplamiento (% en peso)	I28E (%en peso)	Transmisión Vapor Agua. gm/[m <sup>2</sup> -dia]	Transmisión de O <sub>2</sub> cc/[m <sup>2</sup> -day]
PE	-	-	0.88	382.74
PE/I28E	-	3	0.85	318.65
PE/I28E	-	5	0.83	304.74
1A-AI	10	3	0.88	329.80
2A-AI	15	5	0.85	269.18
3A-AI	30	5	0.84	217.04
1A-AID	10	3	0.83	236.83
2A-AID	15	5	0.79	211.88
3A-AID	30	5	0.69	169.61
1A-AM	10	3	0.84	312.91
2A-AM	15	5	0.84	288.01



3A-AM	30	5	0.80	240.67
1A-AMD	10	3	0.85	236.27
2A-AMD	15	5	0.82	196.97
3A-AMD	30	5	0.80	190.45
1B-AID	10	3	0.85	299.37
2B-AID	15	5	0.85	249.06
3B-AID	30	5	1.55	203.53
1B-AMD	10	3	0.87	257.00
2B-AMD	15	5	1.08	227.19
3B-AMD	30	5	1.60	213.82

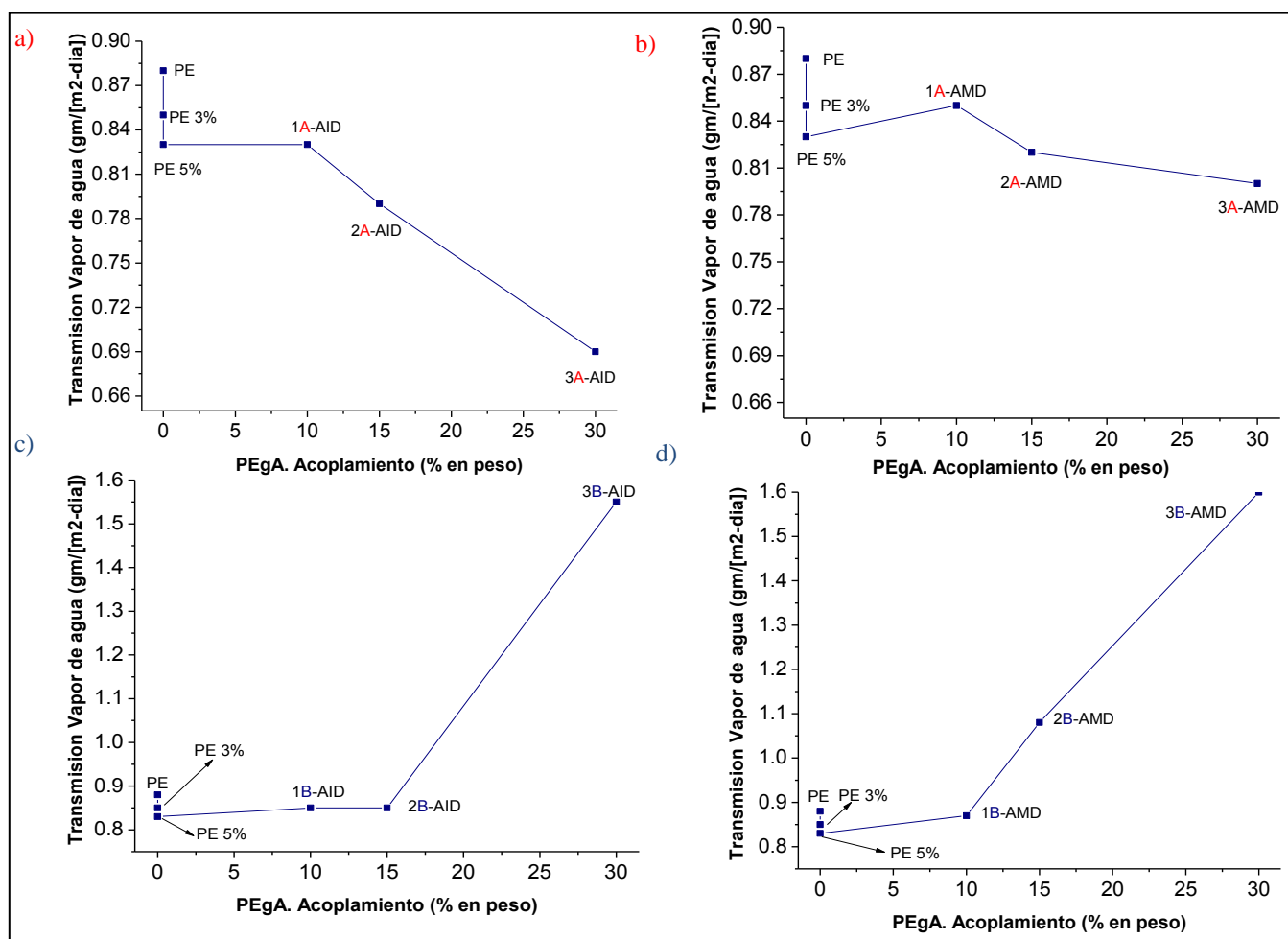


Figura 7.35. Transmisión al Vapor de de Agua de los diferentes nanocompuestos.

### 7.3.10.2.- Transmisión al Oxígeno

Se midió la transmisión al oxígeno mediante el equipo de Transmisión de Oxígeno Módulo ST, a una temperatura de 23° C, humedad de 0% y la área de prueba fue de 100cm<sup>2</sup>. En la Tabla 7.8 se presentan los resultados para los diferentes nanocompuestos con distintos contenidos de agente de acoplamiento. Se observa una disminución en la transmitancia conforme aumentamos el contenido de arcilla, esta disminución es más evidente cuando además aumentamos el agente de acoplamiento a un 30% en peso, como también se puede observar en la Figura 7.36, esto se debe que al aumentar el contenido del agente de acoplamiento, aumentamos la compatibilidad con la nanoarcilla. Se ha reportado [100], que los nanocompuestos (polímero-arcilla) presentan excelente desempeño, en las propiedades de barrera contra gases, especialmente con el oxígeno. Estos estudios han mostrado que la mejora en propiedades de barrera se obtiene en nanocompuestos totalmente exfoliados, como es el caso de Método A, el 3A-AID (Figura 7.30a y b), que concuerda, con una estructura altamente exfoliada, según los resultados de rayos-X. Así se puede observar en la Tabla 7.8, que los compuestos elaborados por el método A en general presenta una mayor disminución en el paso de este gas siendo el compuesto con PEgAID a mayor concentración, el que presenta una reducción de casi un 55% en la velocidad de transmisión de este gas con respecto al PE puro. Así para el 3A-AID obtenemos la velocidad de transmisión al oxígeno más baja (cerca de 169.61 cc/[m<sup>2</sup>-day]), lo cual puede explicarse por la inducción de una trayectoria más tortuosa o con más laberintos para la difusión del gas a través de las laminillas de la arcilla exfoliadas en el polímero, comparada con el PE de referencia que se obtuvo un valor de 382.74 cc/[m<sup>2</sup>-day].

Para el Método B (Figura 7.30c y d), según los resultados de difracción de rayos-X, presentó una menor intercalación polímero-arcilla, por lo que se explica la diferencia en la velocidad de transmisión de este gas con respecto al Método A, sin embargo respecto al PE de referencia, se obtuvo un eficiente decremento de la transmisión para el 3B-AID de 203.53 cc/[m<sup>2</sup>-day] y para el 3B-AMD 213.82 cc/[m<sup>2</sup>-day].

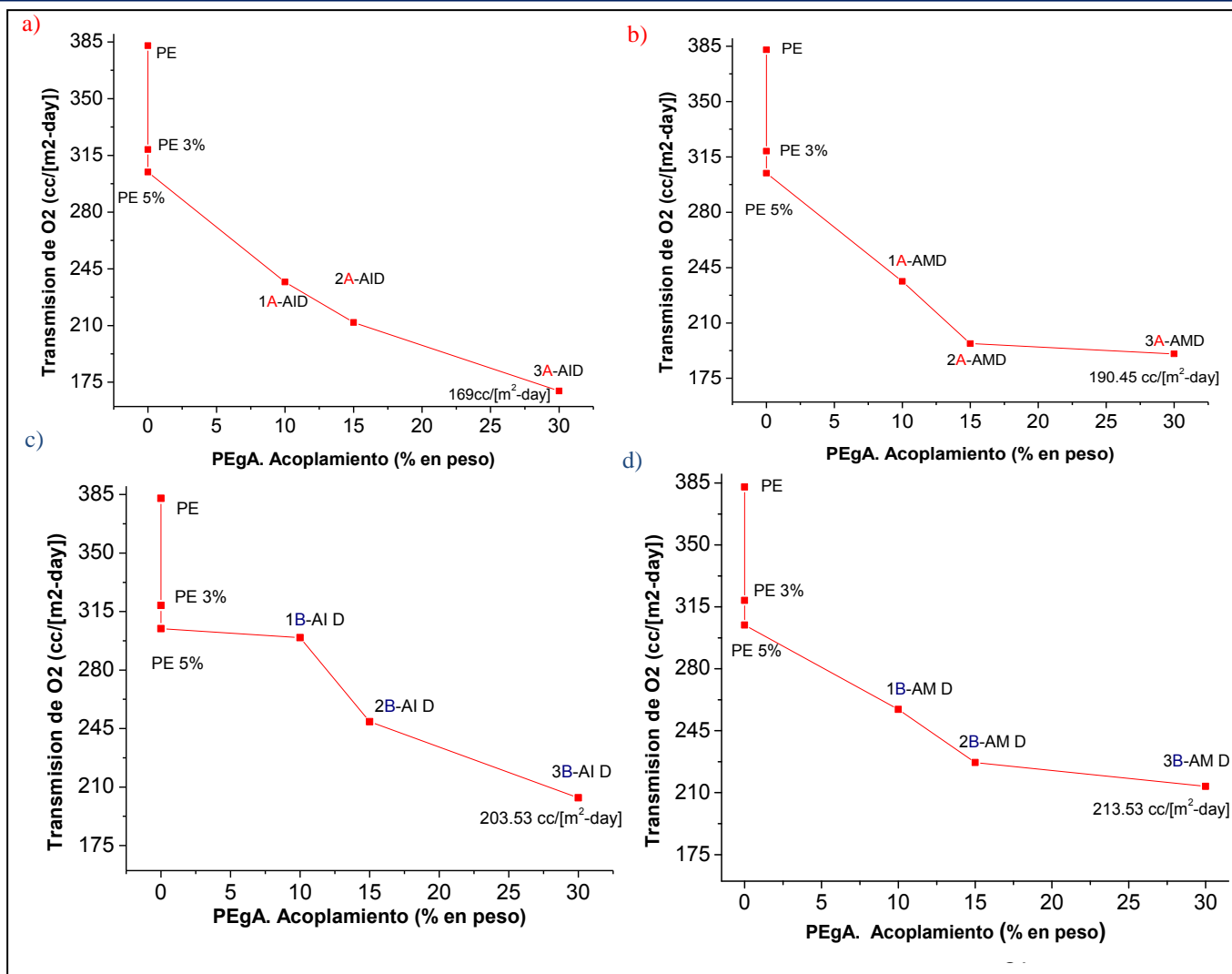


Figura 7.36. Transmisión del Oxígeno de los diferentes nanocompuestos.

## VIII.-CONCLUSIONES

Se encontró evidencia de la formación de los agentes de acoplamiento PEG<sub>400</sub>AID y PEG<sub>400</sub>AMD.

El proceso 2 (vía Extrusión) fue el que presentó menor contenido de gel y una menor variación en propiedades mecánicas e índice de fluidez. Se logró la síntesis de NPs de Ag y su fijación sobre la superficie de los diferentes agentes de acoplamiento.

Se encontró evidencia de la existencia de un enlace coordinado entre las NPs de plata y el aminoalcohol (D).

Se encontró evidencia de la formación de los agentes de acoplamiento PEG<sub>400</sub>AID y PEG<sub>400</sub>AMD.

El proceso 2 (vía Extrusión) fue el que presentó menor contenido de gel y una menor variación en propiedades mecánicas e índice de fluidez.

Se logró la síntesis de NPs de Ag y su fijación sobre la superficie de los diferentes agentes de acoplamiento.

Se encontró evidencia de la existencia de un enlace coordinado entre las NPs de plata y el aminoalcohol (D).

En todos los casos se presentó una mayor estabilidad térmica de los nano-compuestos debido a la presencia de la arcilla intercalada-exfoliada.

El método A presentó mejores propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno, atribuido a mayor grado de intercalación-exfoliación de la arcilla, siendo el NCs 3A-AID el que presentó mejor desempeño.

El NCs 3B-AID, fue el que presentó mejor desempeño antimicrobiano: porcentaje de inhibición (% I) y actividad antimicrobiana (R), tanto para la bacteria E. Coli, como el hongo A. Niger. Esto se atribuye a que el método B con el agente PEG<sub>400</sub>AID fue el que alcanzó a fijar mayor contenido de plata.

El método B, representa una ventaja respecto a la liberación prolongada de iones debido a que la plata no está en la superficie si no incrustada en la capa de la arcilla I28E, comparado con el Método A.

Finalmente se concluyó que el sistema NCs Híbrido PE/PEG<sub>400</sub>AID/MMT/Ag elaborados utilizando el Proceso 2 (vía extrusión), fijando las NPs de Ag por el Método A (Plata-Agente), fue el que presentó el mejor balance en propiedades mecánicas, propiedades barreras y antimicrobianas para su potencial uso en películas para empaque de alimentos.

## IX.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Manias E, Touny A, et al. *Polymer Mater Sci Eng*; 82. 282-290 (2000).
- [2] Lopez-Quintanilla ML, Sanchez-Valdes S, Ramos-de Valle LF. *Polymer Bull*, 57. 385-389 (2006).
- [3] Garcia-Lopez D, Picazo O, Merino JC, Pastor JM. *Eur Polymer J*; 39. 945-956 (2003).
- [4] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. *Macromol Mater Eng*; 1. 279-280 (2000).
- [5] Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, J Cho W, et al. *Polymer*; 42. 9513-9518 (2001).
- [6] Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. *Polymer*; 42. 9633-9645 (2001).
- [7] Vande-Velde K, Kiekens P. *Macro-mol Mater Eng*; 286. 237-241 (2001).
- [8] Yazdani-Pedram M, Vega H, Quijada R. *Polymer*; 42. 4751-4756 (2001).
- [9] Cui L, Paul DR. *Polymer*; 48.1632-1652 (2007).
- [10] Lu WW, Macoscko CW, Horrion J. *J Polym Sci Part A, Polym Chem*; 43. 4217-4221 (2005).
- [11] Sánchez-Valdés S, Méndez-Nonell J, Medellín-Rodríguez FJ, Ramírez-Vargas E, Martínez-Colunga JG, Ramos de Valle LF, et al. *Polymer Int*; 59.704-710 (2010).
- [12] Chisholm BJ, Moore RB, Barber G. *Macromolecules*, 35. 5508-5509 (2002).
- [13] Parent JS, Liskova A, Resendes R. *Polymer*, 45. 8091-8094 (2004).
- [14] S. Sánchez-Valdés, E. Ramírez-Vargas, M.C. Ibarra-Alonso, L.F. Ramos de Valle, J. Méndez-Nonell. *Composites b*, p. 497-502 (2011).
- [15] Wills M.J.FAVIS B.D., *Polymer*, 48, 1632-1640 (2007).
- [16] Mansor Bin Ahmad, Kamyar Shameli, Wan Md Zin Wan Yunus, Nor Azowa Ibrahim and Majid Darroudi. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(7). 2158-2165 (2010).
- [17] H. Cipriano, T. Kashiwagi, X. Zhang, and R. Raghavan *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (1), 130-135 (2009).
- [18] Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R., Jr.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Philips, S. H. *Chem. Mater*, 12, 1866-1873 (2000).
- [19] Preparation of Polymer–Clay Nanocomposites and Their Properties November 27, 2005 Revised: December 24, (2006).

- [20] Polymer-Clay Nanocomposites; Pinnavaia, T. J., Beall, G. W., Eds.; Wiley: Chichester, UK, (2000).
- [21] Chen, B. Br. Ceram. Trans., 103, pp 241–249 (2004).
- [22] Carrado, K. A. Appl. Clay Sci., 17, pp 1–23 (2000).
- [23] Carretero, M. I. Appl. Clay Sci., 21, pp 155–163 (2002).
- [24] Choy, J.-H.; Choia, S.-J.; Oha, J.-M.; Park, T. Appl. Clay Sci., 36, pp 122–132 (2007).
- [25] Pinnavaia, T.; Beall, G. Polymer-Clay Nanocomposites; Wiley: New York, (2000).
- [26] Schramm, L. L.; Kwak, J. C. T. Clays Clay Miner., 30, 40–48 (1982).
- [27] Whalley, W. R.; Mullins, C. E. Clay Miner., 26, 11–17 (1991).
- [28] Yalcin, B.; Cakmak, M. Polymer, 45, pp 6623, (2004).
- [29] Zanetti, M.; Loma kin, S.; Camino, G. Macromol Mater Eng, 1, pp 279, (2000).
- [30] Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P. Chem. Mater (2010).
- [31] Utracki, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites; Rapra Technology: Shropshire, England; Vol. 1, Chapter 2. 8, 2628–2635, (2004).
- [32] Masenelli-Varlot, K.; Reynaud, E.; Vigier, G.; Varlet, J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 40, 272, (2002).
- [33] Pinnavaia, T.J. y Beall, G.W.(eds.). Polymer-Clay Nanocomposites. Wiley (2000).
- [34] Mathias, L. J.; Davis, R. D.; Jarrett, W. L. Macromolecules, 32, 7958. 55 (1999).
- [35] S.S. Ray and M. Okamoto, Prog. Polym. Sci., 28, 1539 (2003).
- [36] M. Alexandre and P. Dubois, Mater. Sci. Eng. Rep. R, 28, 1 (2000).
- [37] Jimenez, G.; Ogata, N.; Kawai, H.; Ogihara, T. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 35, 389, (1997).
- [38] Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T. J Appl Polym Sci, 66, 573 (1997).
- [39] Vaia, R. A.L; Ishii, H.; Giannelis, E. P. Chem Mater, 5, 1694 (1993).
- [40] Vaia R. A. L; Giannelis, E. P. Macromolecules, 30, 7990 (1997).
- [41] Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Macromolecules, 30, 8000 (1997).
- [42] Gundermann, K.-O.; Ru'den, H.; Sonntag, H.-G. Lehrbuch der Hygiene; G. Fischer Verlag: Stuttgart, (1991).
- [43] Hailstone, R.K., J. Phys. Chem., 99:4414-4428.DOI: 10.1021/j100013a009, (1995).

- [44] Sun, T. and K. Seff. *Chem. Rev.*, 94 857-870. DOI: 10.1021/cr00028a001 (1994).
- [45] Verykios, X.E., F.P. Stein and R.W. Coughlin. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 22: 197-234 (1980).
- [46] Perkas, N., Shuster M.; Amirian, Koltypin Y.; Gedanken A.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 1719–1729 (2008).
- [47] Llana Perelshtein, Guy Applerot, Nina Perkas, Geoffrey Guibert, Serguei Mikhailov and Aharon Gedanken, *Nanotechnology* 19, 245705, (2008).
- [48] N. Perkas, G. Amirian, S. Dubinsky, S. Gazit, A. Gedanken, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 1423–1430 (2007).
- [49] Goncharova, S.N., E.A. Paukshtisand B.S. Balzhinimaev, *General*, 126: 67-84 (1995).
- [50] Larisa Timofeeva & Natalia Kleshcheva. *Appl Microbiol Biotechnol* 89:475–492 (2011).
- [51] K. S. Suslick et. al., Suslick Research Group Chemistry University of Illinois.
- [52] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, Maire *Colloids Surf* 5:209, (1982).
- [53] Wang CC, Chen DH, Huang TC (2001) *Colloids Surf A* 189:145, (2001).
- [54] Nickel U, Castell A, Pöpl K, Schneider S *Langmuir* 16:9087 (2000).
- [55] Zhao MQ, Crooks RM. *Chem Mater* 11:3379 (1999).
- [56] Naka Y, Kaeriyama K. *J Colloid Interface Sci.*, 110:86126 (1986).
- [57] Pillai ZS, Kamat PV. *J Phys Chem B* 108:945, (2004).
- [58] Heard SM, Grieser F, Barraclough CG, Sanders JV. *J Colloid Interface Sci* 93:545 (1983).
- [59] Hoogsteen W, Fokkink LGJ. *J Colloid Interface Sci.*, 175:12 (1995)
- [60] Goia, D. V. and Matijevic, E., *New Journal of Chemistry*, 1203-1215(1998).
- [61] Edited by Gunter Schmid, VCH Publishers, Inc (2007).
- [62] Ávila Alfaro José Antonio. Síntesis y deposición sonoquímica de nanopartículas de plata sobre placas de ABS y evaluación de su actividad antimicrobial. Centro de Investigación de la Química Aplicada. Saltillo Coahuila, (2011).
- [63] Libor Kvitek, Robert Pucek, *J Mater Sci* (2005).
- [64] Timothy J. Mason, “Advances in Sonochemistry”, Vol 6, (2001).
- [65] Ashokkumar, M.; Grieser, F. *Chem. Eng. Rev.*, 15, 41–83 (1999).
- [66] Mason, T. J.; Lorimer, J. P. *Sonochemistry*. (1988).

- [67] Mason, T. J. (ed.) *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1990).
- [68] Mason, T. J. *Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, Ellis Horwood, Chichester, (1991).
- [69] Mason, T. J. (ed.) *Advances in Sonochemistry*, Vols. 1–5, JAI Press. Connecticut, (1999).
- [70] Suslick, K. S. (ed.) *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH Publishers, New York, (1988).
- [71] Suslick, K. S.; Crum, L. A. in *Handbook of Acoustics* (Crocker, M.J. ed.) John Wiley & Sons, New York, pp. 243–253, (1998).
- [72] Suslick, K. S.; Price, G.J. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 29, 295–326 (1999).
- [73] Price, G.J. (ed.) *Current Trends in Sonochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1992).
- [74] Grieser, F. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (Kamat, P.V.; Meisel, D. eds.), 103, 57–77 (1996).
- [75] Frank Caruso, “Colloids and Colloid Assemblies”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004).
- [76] Gutierrez, M.; Henglein, A.; Dohrmann, J. K. *J. Phys. Chem.*, 91, 6687–6690 (1987).
- [77] C. E. MORRIS and C. E. WELCH, *Text. Res. J.* 53 725 (1983).
- [78] T. NAKASHIMA, Y. SAKAGAMI, H. ITO and M. MATSUO, *ibid.* 71 688(2001).
- [79] T. K. JOEGER, R. JOEGER, E. OLSSON and C. G. GRANQVIST, *Tra. Biotec.* 19 (2001).
- [80] S . Y. YEO, H. J . LEE and S . H. JEONG, *J. Mater. Sci.* 38 2199 (2003).
- [81] S . Y. YEO and S . H. JEONG, *Polym. Int.* 52 1053. (2003).
- [82] Morones, J.; Elechiguerra, J.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J.; Ramirez, J. T.; Yacaman, M. *Nanotechnology*, 16, 2346(2005).
- [83] Matsumura Y et al 2003 *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 4278–81(2003).
- [84] Gupta A, Maynes M and Silver S. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 5042–5 (1998)
- [85] Feng Q L et al *J. Biomed. Mater. Res.* 52 662–8 (2000).
- [86] Nover L, Scharf K D and Neumann D *Mol. Cell. Biol.* 3, 1648–55 (1983).



- [87] Trevors JT. Survival of escherisia coli donor recipient and transconjungent cells in soil. *Water Air Soil Pollut*; 34: 409–414 (1987).
- [88] S. H. Jeong, S. Y . Yeo and S . H. Yi, *J. Mater. Sci.* 40, 5407 (2005).
- [89] Russel AD, Chopra I. Understanding antibacterial action and resistance. Hemel, Hempstead, Hertofdshire: Ellis Horwood; (1996).
- [90] Radhesh Kumar, Helmut M.unstedt, Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites, *Biomaterials* 26, 2081–2088 (2005).
- [91] Gibbons, B., and Warnar, L., The role of antimicrobial silver nanotechnology. *Medical Device and Diagnostic Industry Magazine* (2005).
- [92] Ibáñez, J. A.; Litter, M.I.; Pizarro, R. A. J. *Photochem. Photobiol.*, A, 157(1), 81–85 (2003).
- [93] Usuki, A.;Kojima, Y.;Kawasumi, M.;Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Mater Res*, 8, 1185 (1993).
- [94] Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 31, 983 (1993).
- [95] Hu, G. H.; Sun, Y. J.; Lambla, M., *Polymer Engineering and Science* 36, 676-684(1996).
- [96] Andrea Travan, Chiara Pelillo, Ivan Donati, Eleonora Marsich, Monica Benincasa, Tommaso Scarpa, Sabrina Semeraro, Gianluca Turco, Renato Gennaro and Sergio Paoletti. *Biomacromolecules*, 10 (6).1429–1435, (2009).
- [97] Yongwen Zhang, Huashong Peng, Wei Huang , Yongfeng Zhou, Xuehong Zhang , and Deyue Yan. *J. Phys. Chem. C*, 112 (7). 2330-2346 (2008).
- [98] Mansor Bin Ahmad, Kamyar Shameli, Wan Md Zin Wan Yunus, Nor Azowa Ibrahim and Majid Darroudi. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(7). 2158-2165 (2010).
- [99] Shameli et al. *International Journal of Nan medicine*, 5, 1067-1077 (2010).
- [100] M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Polymer*, 42(10), 4751 (2001).
- [101] Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii, B. Jurkowski. 29 October 2002.
- [102] Wypych G. *Handbook of fillers*. 2nd ed. Toronto, Canada: Chem Tech Publishing [Chapter 8] (2000).

- [103] Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii and B. Jurkowski. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 p. 828–836 (2003).
- [104] M. L. Garcia-Salazar, Estudio del efecto del uso de polietileno funcionalizado con aminas sobre las características morfológicas y físico-mecánicas de nanocompuestos de polietileno. *CIQA*, Agosto 2008.
- [105] Wypych G. *Handbook of fillers*. 2nd ed. The effect of fillers on mechanical properties of filled materials. Toronto, Canada: Chem. Tech Publishing; [Chapter 8] (2000).
- [106] Buddhadeb Roy, Pranjali Bharali, B.K. Konwar, Niranjana Karak. *Bioresource Technology*, 127. 175–180 (2013).
- [107] Praus, P., Turicová, M., Klementová, M., J. Brazil. *Chem. Soc.*, 20, 1351–1357 (2009).
- [108] Harris, B. Braddell, O. G.; Almond, D. O.; Lefebvre, C.; Verbist, J. *J Mater Sci.*, 28 3353 (1993).
- [109] Dibcedcto, A. T.; Lex, P.J. *Polym Eng Sci* 29, 543 (1989).
- [110] Wen-Shuai Liu, Chun-Hua, Ju-Feng Sun, Gui-Ge Hou. *Chem Biol Drug Des*: 85: 91–97 (2015).
- [111] Thorsteinn Thorsteinsson, Már Másson, Karl G. J. *Med. Chem.* 46 (19), 4173–4181 (2003).
- [112] Estándar Industrial Japonés. JIS Z 2801: (2000) (E).
- [113] Morones, J.; Elechiguerra, J.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J.; Ramirez, J. T.; Yacaman, M. *Nanotechnology*, 16, 2346 (2005).
- [114] Feng Q L et al. *J. Biomed. Mater. Res.* 52 662–8 (2000)
- [115] Neveen M. Khalil. *Academic Journals*. Vol. 7(50), pp. 5645-5651, (2013).
- [116] Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials ASTM 790.