



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Académico Profesional de Química

**Desarrollo y caracterización de laminados vinílicos
reforzados con nanopartículas de cobre y fibra de
cuero**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Elizabeth Liz VERDE RAMÍREZ

ASESOR

Aldo Javier GUZMÁN DUXTAN

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Verde, E. (2016). *Desarrollo y caracterización de laminados vinílicos reforzados con nanopartículas de cobre y fibra de cuero*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Académico Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria - Calle Germán Amezaga 375 - Lima 1

"Año de la consolidación del Mar de Grau"

ACTA DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Académico Profesional de Química, bajo la Presidencia del Dr. **JUAN LADISLAO ARROYO CUYUBAMBA** (Presidente), el Dr. **JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS** (Miembro) y el Quím. **ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la TESIS, titulada "DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE LAMINADOS VINÍLICOS REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE Y FIBRA DE CUERO", después de SUSTENTADA Y APROBADA la TESIS elaborada por la Bachiller en Química: **ELIZABETH LIZ VERDE RAMÍREZ**; para optar el TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO, acordaron calificarlo con la NOTA de:

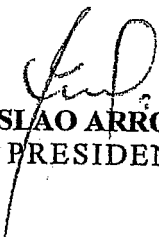
DIECIOCHO

(LETRA)

(18)


(NÚMERO)

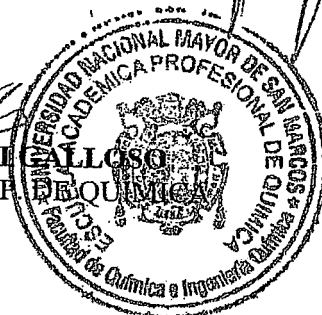
Ciudad Universitaria, 13 de abril del 2016


Dr. **JUAN LADISLAO ARROYO CUYUBAMBA**
PRESIDENTE


Dr. **JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS**
MIEMBRO


Quím. **ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN**
ASESOR


Dr. **MARIO CERÓN GALLOSO**
DIRECTOR DE LA E.A.P. DE QUÍMICA



AGRADECIMIENTOS

A Dios que me dio la salud y el vigor suficiente para terminar esta etapa de mi vida y poder continuar con los retos que vienen.

A mi familia; a mi mamá Inés y mi papá Pedro por su amor y motivación, por creer siempre en mí, apoyándome en todas las decisiones que he tomado; y a mi hermana Cristina por su apoyo y compañía en cada momento.

A mi asesor el Quím. Aldo Guzmán, sin duda su apoyo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable tanto en mi desarrollo profesional y personal.

Así mismo, a todos mis profesores por compartir conmigo, lo que saben de esta maravillosa carrera y que contribuyeron de alguna manera en mi formación. Me siento muy afortunada al haberlos tenido como maestros.

Al Ministerio de la Producción - Instituto Tecnológico de la Producción (ITP) por el financiamiento proporcionado a través del proyecto N°135-FINCyT-IB-2013.

Finalmente y no menos importante, agradezco a mis amig@s por su amistad incondicional y su apoyo en los momentos difíciles, lo cual contribuyo mucho a que pueda terminar esta etapa. Me siento muy afortunada de estar rodeada de personas estupendas, no los nombro porque no quiero que alguno quede al aire, pero sé que cada uno comprende lo importante que es para mí. Agradecimientos no bastan para expresar cuanto aprecio los momentos que hemos compartido y que de seguro seguiremos compartiendo.

Mi vida ha sido TANTO mejor gracias a todos ustedes.

*Tesis presentada a la Facultad de
Química e Ing. Química de la
Universidad Nacional Mayor de
San Marcos, como parte de requisito
para la obtención del título
profesional de Químico.*

Área de concentración: Fisicoquímica.

*Dedico este trabajo para mis
padres por su amor.*

Si vale la pena, no será fácil.

“Sin trabajo no hay talento excepcional ni genios”

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	<i>i</i>
LISTA DE FIGURAS.....	<i>ii</i>
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	<i>iv</i>
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1 INTRODUCCIÓN.....	3
2 ESTADO DEL ARTE.....	4
3 POLÍMEROS REFORZADOS	13
3.1 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	13
3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.....	14
3.2.1 <i>Clasificación según el tipo de matriz.....</i>	15
3.2.1.1 Matrices metálicas.....	15
3.2.1.2 Matrices cerámicas.....	15
3.2.1.3 Matrices poliméricas.....	15
3.2.2 <i>Clasificación según tipo del refuerzo.</i>	17
3.2.2.1 Partículas.....	17
3.2.2.2 Fibras.....	18
3.2.2.3 Elementos estructurales.....	19
3.3 FACTORES QUE DETERMINAN LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS REFORZADOS.....	20
3.3.1 <i>Características de los componentes.....</i>	20
3.3.2 <i>Fenómeno de interacción entre la entrecara matriz-refuerzo.</i>	20
3.3.3 <i>Mecanismos de adhesión en la entrecara.</i>	21
3.3.3.1 Adsorción y humectación.....	21
3.3.3.2 Interdifusión.....	22
3.3.3.3 Atracción electrostática.....	22
3.3.3.4 Enlace químico.....	22
3.3.3.5 Unión mecánica.....	23
3.4 SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LOS POLÍMEROS REFORZADOS.....	24
3.4.1 <i>Materias primas.....</i>	24
3.4.1.1 Resina.....	24
3.4.1.2 Aditivos.....	25
3.4.2 <i>Refuerzos en ciencia de materiales.....</i>	26
3.4.2.1 Química del Cobre.....	26
3.4.2.2 Selección del Cuero.....	29
3.4.3 <i>Técnicas de fabricación para PVC.....</i>	30
3.5 MÉTODOS QUÍMICOS-FÍSICOS DE SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS	32
3.5.1 <i>Método ex –situ.....</i>	32
3.5.1.1 Síntesis de mezclado por fundido.....	32
3.5.2 <i>Método in –situ.....</i>	33
3.5.2.1 Síntesis en solución.....	33
3.5.2.2 Síntesis <i>in-situ</i> del polímero.....	33
3.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA DE LOS POLIMEROS REFORZADOS.....	34
3.6.1 <i>Medición del brillo.....</i>	34
3.6.2 <i>Ensayo de dureza.....</i>	35
3.6.3 <i>Ensayos mecánicos.....</i>	35

3.6.4. Técnicas Espectrométricas	37
3.6.4.1 Análisis térmico	37
3.6.4.2 Espectrofotometría UV-vis.....	37
3.6.4.3 Fluorescencia de rayos X en energías dispersivas.....	38
3.6.4.4 Difracción de rayos X	39
3.6.5 Técnica Microbiológica	39
3.7 FORMULACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS LAMINADOS VINÍLICOS	40
3.7.1 Química de la formulación.....	41
3.7.2 Propiedades	41
3.7.3 Aplicación.....	43
4 MOTIVACIÓN	44
5 OBJETIVOS	45
6 HIPÓTESIS.....	46
7 PARTE EXPERIMENTAL.....	47
7.1 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL	47
7.1.1 MT1: laminados vinílicos (LV).....	47
7.1.2 MT2: laminados vinílicos reforzados con RCuero (LVR).....	48
7.1.3 MT3, MT4 y MT5: laminados vinílicos reforzados con cobre	49
7.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO	51
7.3 MATERIALES Y REACTIVOS	54
7.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	57
7.4.1 MT1: laminados vinílicos	58
7.4.1.1 Preparación	58
7.4.1.2 Medición del brillo	58
7.4.1.3 Medición de la dureza	59
7.4.2 MT2: laminados vinílicos con RCuero.....	60
7.4.2.1 Preparación	60
7.4.2.2 Ensayos mecánicos.....	61
7.4.3 MT3: Síntesis ex –situ de las NPsCu.....	63
7.4.4 MT4: Síntesis in-situ de NPsCu y NPsCu ₂ O.....	64
7.4.5 MT5: Dispersión de Cu y RCuero	64
7.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	67
7.5.1 Análisis termogravimétrico	67
7.5.2 Espectrofotometría UV-vis.....	67
7.5.3 Fluorescencia de rayos X de energías dispersivas	68
7.5.4 Difracción de rayos X.....	69
7.5.5 Análisis Microbiológico.....	69
8 RESULTADOS	70
8.1 MT1: LAMINADOS VINÍLICOS (LV)	70
8.1.1 Medida del Brillo	72
8.1.2 Dureza.....	75
8.2 MT2: LAMINADOS VINÍLICOS CON RCUERO (LVR)	78
8.2.1 Estudio de las variables del proceso de formulación	78
8.2.2 Propiedades mecánicas	78
8.2.3 Aportación de los refuerzos a las propiedades mecánicas de los laminados.....	82
8.3 MT3: SÍNTESIS EX -SITU DE NPsCu	83
8.3.1 Resonancia de plasmón de cobre.....	83
8.4 MT4: SÍNTESIS IN-SITU DE NPsCu	86
8.4.1 Estabilidad térmica	88

8.4.2 Resonancia electrónica y de plasmón de cobre.....	91
8.4.3 Líneas de emisión del cobre.....	93
8.4.4 Composición de la fase de cobre.....	94
8.5 MT5: DISPERSIÓN DE RCUERO Y COBRE.....	95
8.5.1 Estudio de la actividad antimicrobiana.....	95
9 CONCLUSIONES.....	99
10 RECOMENDACIONES.....	100
11 BIBLIOGRAFÍA.....	101
12 ANEXOS.....	109

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Polímeros para la producción de materiales compuestos.

Tabla 3.2 Tipos de resinas de PVC.

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de los LV.

Tabla 7.1 Variables, niveles de formulación y operación para la MT1.

Tabla 7.2 Diseño de experimentos para el estudio de la MT1.

Tabla 7.3 Variables y niveles de operación empleado en la MT2.

Tabla 7.4 Diseño de experimentos para la MT2.

Tabla 7.5 Especificaciones de la resina Ecolvin G-68.

Tabla 7.6 Especificaciones del plastificante DOP.

Tabla 7.7 Especificaciones del estabilizante LX-410.

Tabla 7.8 Especificaciones del Disperplast 163.

Tabla 7.9 Componentes empleados en la formulación de los LV.

Tabla 7.10 Cantidad de RCuero remanente en cada tamiz.

Tabla 8.1 Brillo y dureza obtenidos para LV.

Tabla 8.2 Efectos de los factores principales sobre el brillo de los LV.

Tabla 8.3 Análisis de varianza para el brillo de los LV.

Tabla 8.4 Efectos de los factores principales sobre la dureza de los LV.

Tabla 8.5 Análisis de varianza para la dureza de los LV.

Tabla 8.6 Propiedades mecánicas de los LVR.

Tabla 8.7 Efectos de los factores principales, de sus interacciones y sus errores sobre las propiedades mecánicas de los LVR.

Tabla 8.8 Análisis de varianza para las propiedades mecánicas de los LVR.

Tabla 8.9 Condiciones experimentales para la síntesis de las NPsCu (poliol microondas).

Tabla 8.10 Datos térmicos de la degradación de los plásticos.

Tabla 8.11 Recuento microbiano para las cepas de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) obtenido de los LV con RCuero y Cu.

Tabla 8.12 Recuento microbiano para las cepas de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) obtenido de los LV con Cu.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** Configuración básica de un material compuesto.
- Figura 3.2** Componentes de los materiales compuestos.
- Figura 3.3** Clasificación de los materiales compuestos según el tipo de refuerzo.
- Figura 3.4** Disposición de las cadenas de las matrices termoplásticas, Termoestables y elastoméricas.
- Figura 3.5** Matriz reforzada con material particulado.
- Figura 3.6** Refuerzos de alambres, fibras y whiskers.
- Figura 3.7** Estructura de un material compuesto laminado.
- Figura 3.8** Estructura de un material compuesto sándwich.
- Figura 3.9** Propiedades mecánicas según la curva tensión deformación.
- Figura 3.10** Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión.
- Figura 3.11** A) Unión formada por atracción electrostática. B) Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie.
- Figura 3.12** Enlace químico formado entre los grupos A y B superficiales.
- Figura 3.13** Unión mecánica formada cuando un polímero moja una superficie rugosa.
- Figura 3.14** Estructura de las partículas de PVC. (a) Vía polimerización en suspensión. (b) Vía polimerización en emulsión.
- Figura 3.15** Mecanismo de deshidrocloración del PVC.
- Figura 3.16** Estructura del Cu.
- Figura 3.17** Estructura del Cu_2O .
- Figura 3.18** Estructura del CuO .
- Figura 3.19** Proceso productivo del cuero.
- Figura 3.20** Mezclador extensivo (blending).
- Figura 3.21** Mezclador intensivo tipo Banbury.
- Figura 3.22** Esquema de los métodos de síntesis de nanocompuestos poliméricos.
- Figura 3.23** Medición de reflexión especular.
- Figura 3.24** Medición de la reflexión especular: a) No metálicos y b) Metálicos.
- Figura 3.25** Tipos de fuerzas aplicables sobre los materiales.
- Figura 3.26** Probeta antes y después de someterse a una carga de compresión.
- Figura 3.27** Curva de tensión-deformación.
- Figura 3.28** Mecanismo de inactivación de una bacteria con cobre.
- Figura 7.1** Esquema del planeamiento experimental.

Figura 7.2 Fibras de cuero como materia prima.

Figura 7.3 a) CuAc_2 sintetizado en LQCNM y b) Imagen SEM de los cristales de CuAc_2 .

Figura 7.4 Reactor de síntesis diseñado en el LQCNM.

Figura 7.5 Medidor de brillo Gloss 60°C.

Figura 7.6 Durómetro Shore A Swyz.

Figura 7.7 Distribución del peso de RCuero remanente en cada tamiz.

Figura 7.8 Maquina de ensayo Universal Zwinck/Roell Z050.

Figura 7.9 Microondas adaptado para síntesis química del LQCNM.

Figura 7.10 a) Solución de CuAc_2 y perlas de ZrO_2 . b) Shaker para molienda mecánica.

Figura 7.11 Analizador termogravimétrico.

Figura 7.12 Espectrofotómetro Genesys UV-vis S10.

Figura 7.13 Espectrofotómetro FRX-Mini-X.

Figura 7.14 Difractómetro de Rayos X D8-Focus.

Figura 8.1 Mapas de contorno para el brillo de los LV (UB). a) $t_p = 120$ s. b) $t_p = 180$ s.

Figura 8.2 Mapas de contorno para el dureza de los LV ($^\circ$). a) $t_p = 120$ s. b) $t_p = 180$ s.

Figura 8.3 Mapas de contorno para a) tensión a la rotura (R), b) % alargamiento (A) y c) módulo de elasticidad (E).

Figura 8.4 Propiedades mecánicas de los LV y LVR óptimos.

Figura 8.5 Síntesis de NPsCu (poliol-microonda). a) Solución de AA y PVP en EG. b) Solución de CuAc_2 en EG. c) NPsCu sintetizadas.

Figura 8.6 Espectro UV-Vis de NPsCu en EG.

Figura 8.7 A la derecha solución de CuAc_2 (M1) y a la izquierda solución de AA y PVP, ambos disueltos en el plastificante mediante MH.

Figura 8.8 Esquema de reducción del CuAc_2 mediante MH.

Figura 8.9 LV: a) sin refuerzo. b) reforzado con CuAc_2 . c) reforzado con NPsCu (MT4)

Figura 8.10 Termogramas de los PL1: PVC-AA y PL2: PVC-PVP.

Figura 8.11 Termograma del PL3: PVC- CuAc_2 /AA/PVP.

Figura 8.12 Espectro UV-Vis de diferentes horas de la molienda mecánica: **M1**(2h), **M2**(4h), **M3**(6h) y **M4**(12 h).

Figura 8.13 Espectros EDXRF de los laminados vinílicos obtenidos: MT1, MT4 (Cu *in-situ*) y MT5 (Cu *dispersión US*).

Figura 8.14 Espectros de DRX de los laminados vinílicos obtenidos: MT1, MT4 (Cu *in-situ*) y MT5 (Cu *dispersión US*).

Figura 8.15 Comparación de la concentración microbiana para las cepas de la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) en los LV con RCuero y Cu respecto a las Xo y Xf del control.

Figura 8.16 Comparación de la concentración microbiana para las cepas de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) en los LV con respecto a las Xo y Xf del control.

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

%P	Porcentaje de potencia
A	Alargamiento a la rotura
AA	Ácido ascórbico
Cc	Concentración de cuero
Cp	Concentración de plastificante
CuAc ₂	Acetato de cobre
d	Tamaño de la fibra de cuero
DOP	Ftalato de dietilo
DRX	Difractometro de rayos X
E	Módulo de elasticidad
EDXRF	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva.
EG	Etilenglicol
K	Viscosidad inherente de resinas
LQCNM	Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales
LV	Laminados vinílicos
LVR	Laminados vinílicos reforzados con cuero
MT	Metodología
NPsCu	Nanopartículas de cobre
pcr	Por cien de resina
PVC	Policloruro de vinilo
PVP	Polivinilpirrolidona
R	Tensión de rotura
RCuero	Reciclado de cuero
S	Solución de síntesis de NPsCu
T	Temperatura
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
Tp	Tiempo de plastificación
UB	Unidad de Brillo
UV-vis	Ultravioleta visible
λ	Longitud de onda
χ	Relación molar
MH	Molienda Húmeda

RESUMEN

En la actualidad la nanotecnología establece una nueva revolución tecnológica que está cambiando nuestro futuro inmediato y ésta repercutirá notablemente en el desarrollo humano, científico e industrial. Por otra parte, la industria del plástico sigue creciendo a pasos agigantados y para estar a la vanguardia, tiene que adicionar nuevos aditivos a sus formulaciones clásicas.

El objetivo del presente trabajo es incorporar fibras de cuero y sintetizar cobre nanométrico en una matriz vinílica (policloruro de vinilo), con el fin de obtener laminados reforzados para aplicarlos como superficies bactericidas.

Con este propósito, se ha desarrollado este trabajo según las siguientes etapas: introducción de los conceptos básicos de compuestos y nanocompuestos poliméricos; procedimiento para la obtención de los laminados vinílicos reforzados. Se propone el planeamiento experimental, seguido del diseño de experimentos y el análisis estadístico.

Los resultados de la investigación se estructuran en tres bloques: en el primero, se estudia el efecto de la concentración del plastificante, de la temperatura y tiempo de plastificación sobre el brillo y la dureza de los laminados vinílicos sin reforzar. Se seleccionan como condiciones óptimas de operación para la formulación del material una concentración de plastificante de 70 por cien de resina, una temperatura de 200°C con un tiempo de plastificación de 120 segundos dentro de la estufa.

En el segundo bloque, se estudia la influencia del tamaño y concentración de la fibra de cuero incorporado, sobre las propiedades mecánicas de tensión de rotura, porcentaje de alargamiento a la rotura y el módulo de elasticidad de los laminados vinílicos reforzados. Se seleccionan como tamaño de RCuero de 180 μm y un porcentaje de 12,5 por cien de resina.

En el tercer bloque, se evalúa la implementación de tres metodologías de preparación de laminados vinílicos reforzados con cobre en el plastificante. Se caracteriza la fase de Cu en los laminados obtenidos, utilizando espectrofotometría UV-Vis, EDXF, DRX, TGA y la actividad antimicrobiana frente a las cepas de la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM).

ABSTRACT

Today nanotechnology establishes a new technological revolution that is changing our future and this will impact significantly on the human, scientific and industrial development. Moreover, the plastics industry continues to grow by leaps and bounds and to be at the forefront, have to add new additives to their classic formulations.

The aim of this work is to incorporate leather fibers and synthesize nanometric matrix copper in a vinyl (polyvinyl chloride), in order to obtain reinforced laminates for application as bactericides surfaces.

For this purpose, this work has been developed according to the following steps: introduction of the basic concepts of composite and polymeric nanocomposites; procedure for obtaining vinyl reinforced laminates Experimental planning, followed by the design of experiments and statistical analysis is proposed.

The research results are structured in three blocks: the first, the effect of plasticizer concentration, temperature and time on the brightness plasticizing and hardness of laminated unreinforced vinyl studied. They are selected as optimum operating conditions for the material formulation a concentration of 70 percent plasticizer resin, a temperature of 200°C with a plasticizing 120 seconds in the oven.

In the second block, the influence of size and concentration of leather fiber incorporated, the mechanical properties of breaking stress, percent elongation at break and the modulus of elasticity of the vinyl reinforced laminates is studied. They are selected as size of 180 μm and RCuero of a percentage of 12,5 per hundred resin.

In the third block, the implementation of three methodologies of preparing vinyl reinforced laminates copper plasticizer is evaluated. Phase copper compounds obtained are characterized using UV-Vis spectrophotometry, EDXF, XRD, TGA and antimicrobial activity against strains of *Escherichia coli* (ATCC*25922TM).

1 INTRODUCCIÓN

El policloruro de vinilo (PVC) es un polímero lineal de tipo amorfo. Se obtiene de dos materias primas naturales; cloruro de sodio o sal común (57%) y petróleo o gas natural (43 %), siendo el menos dependiente de recursos no renovables que otros plásticos [52]. Actualmente, se ha consolidado como el segundo plástico más importante del mundo por su versatilidad y ser relativamente más barato. La versatilidad del PVC consiste en su capacidad para incorporar aditivos y su adaptación para procesar productos para áreas tan diversas como la construcción, salud, prevención de alimentos y artículos de uso diario, entre otros. El desarrollo en tecnología y aplicaciones no ha tenido pausa llegando en nuestros días a una producción anual de 32 millones de toneladas a nivel mundial.

En el Perú, el rubro de producción en base a cuero es uno de los sectores del mercado con mayor movimiento [18]. Sin embargo, se puede estimar que de cada 100 kg de cuero utilizado para la línea de producción de una empresa, existe un residuo inutilizable de aproximadamente 4 kg, este residuo es desechado por las empresas y finalmente contaminan el ambiente.

A lo largo de la historia, el ser humano ha resuelto muchos de los desafíos que se le han presentado a través del descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales. Con el fin de dotar de nuevas funcionalidades a diferentes polímeros, entre ellos el PVC, se ha estudiado en los últimos años el proceso de adición de diferentes nanopartículas en los sustratos poliméricos, obteniendo los llamados materiales nanocompuestos, empleado: nanoarcillas, dendrímeros, óxido de zinc, cobre, plata, etc [75].

Los estudios de eficacia antimicrobiana en distintas superficies de contacto han demostrado que el cobre y ciertas aleaciones de cobre inactivan fácilmente varios de los tipos más potentes de microbios. Es por ello, el gran interés del desarrollo de nuevos materiales poliméricos con cobre. Sin embargo, aún quedan desafíos como la oxidación, la inestabilidad, el control del tamaño, forma y la dispersión uniforme de las nanopartículas en la matriz, así como también, el control de la tasa de liberación de especies metálicas.

2 ESTADO DEL ARTE

En la actualidad la nanotecnología establece una nueva revolución tecnológica que está cambiando nuestro futuro inmediato y ésta repercutirá notablemente en el desarrollo humano, científico e industrial. De hecho, ya es considerada por muchos la Revolución Tecnológica del siglo XXI. A su vez la industria del plástico sigue creciendo a pasos agigantados y para estar en la vanguardia tiene que adicionar nuevos aditivos a sus formulaciones clásicas.

Como resultado; la dinámica de la competitividad global y la búsqueda de nuevas fronteras del conocimiento en el área de los “nanocompuestos o nanocompositos”, han generado grandes y rápidos avances científicos y tecnológicos en campos de continuo crecimiento y transformación, reflejados en el incremento del número de publicaciones, patentes y productos a nivel mundial.

Los avances generados por los nanocompuestos y la nanotecnología son comúnmente, liderados por las grandes empresas y países desarrollados, los cuales disponen de personal (equipos e investigadores) inspirados de una cultura innovadora de superación y reto continuo; de presupuesto; de infraestructura; y de la tecnología para incursionar en este sector tecnológico. En este panorama, los países en vías de desarrollo como Perú y Latinoamérica, pese a la complejidad que representa incursionar en nanotecnología, pueden aprovechar distintas oportunidades para ingresar a investigar y competir en este estadio de desarrollo tecnológico avanzado.

Por lo tanto, dado al interés del proyecto en investigar sobre el tema de nanocompuestos poliméricos, se realizó un estudio de Vigilancia Tecnológica con el fin de conocer la situación actual y las tendencias de evolución de este campo en el ámbito internacional que proporcione información estratégica de tendencias, aplicaciones, tecnologías y métodos de obtención en el área de nanocompuestos termoplásticos bactericidas.

El estudio de Vigilancia Tecnológica se enmarcó dentro del desarrollo del Proyecto 135-FINCyT-IB-2013, realizado en el *Laboratorio Química Cuántica y Nuevos Materiales*

(LQCNM) de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Con este tipo de estudio fue posible realizar un análisis sistemático y permanente con los objetivos de: a) establecer el estado del arte; b) identificar las tendencias tecnológicas y tecnologías adquiribles; y, c) buscar soluciones a problemas tecnológicos.

En el presente trabajo se expone solo el estado del arte del tema. La búsqueda de información científica se realizó utilizando base de datos científicas como Web of Knowledge y Scopus. Sobre la búsqueda de patentes se ha utilizado Derwent Matheo Patents. Además, este trabajo ha sido complementado con la búsqueda de información no estructurada accesible en internet, a través de motores de búsqueda. Particular interés se ha puesto en identificar trabajos realizados sobre el tema en otros países con objetivos similares al proyecto, los cuales se detallan a continuación:

- **Polímeros y cuero como refuerzo.**

A nivel internacional en relación a patentes y publicaciones que hagan referencia a compósitos poliméricos, se han planteado en diferentes partes del mundo algunos métodos para el tratamiento de residuos de cuero como reforzante en las matrices poliméricas.

La patente US4287252 [1] describe un método de pulverizado y mezclado de fibras de cuero junto con una resina fundida de vinil acetato de etilo en una relación del 25% en peso, obteniendo láminas de cuero recuperado con alta resistencia al impacto, estabilidad eléctrica y permeabilidad. La patente EU4497871 [2] presenta una mezcla de fibras de cuero con un aglomerante disuelto en caucho natural que es extruido obteniendo láminas sin resistencia a la que se coloca una malla de refuerzo.

En la patente EU5958554 [3] se obtienen láminas de cuero reciclado siguiendo la metodología de Da Fonte y Pincho, quienes trituraron residuos de cuero y los mezclaron con resinas amino-plásticas en una proporción de 30% a 40% en peso utilizando catalizadores, mientras que en esta patente utilizan agua sin usar catalizadores y empleando 20% en peso del aglomerante.

La patente MX2008011427A [4] aplica polvo de colágeno y una composición termoplástica basada en colágeno para preparar artículos pre-conformados.

La patente ES2080577 [5] se refiere a un procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados de polímeros termoplásticos reforzado con fibras largas por medio de extrusión y moldeo por inyección, previamente calandrados y cortados.

La patente ES2142347 [6] tiene por objeto un material estratificado con dos o más capas adyacentes, que comprende una piel o un cuero con varios productos que presentan un carácter de elasticidad, utilizando una prensa como termo-pegador.

La patente ES2396082 [7] que presenta un cuero curtido natural y suelas termoplásticas tipo poliuretano y el adhesivo o pegamento empleado es de base acuosa.

Majluf, [8], describió el proceso de transformación de una empresa que fabrica y comercializa cuero sintético, o técnicamente conocido como laminado sintético. El producto terminado consiste básicamente de dos materiales, un soporte textil que tiene la función principal de darle resistencia física. El soporte está recubierto por láminas plásticas de PVC o poliuretano (PU) que tienen la función principal de asemejar su apariencia y tacto al cuero natural, agregándole además ciertas características físicas deseables como impermeabilidad.

Bledzki y Sperber [9], estudiaron los comportamientos recientes y aplicaciones de polímeros rellenos de fibra natural. Presentaron un proceso de mezclado de fibras naturales y/o partículas de madera con plásticos como el PVC, mediante sistemas de presión, usando máquinas de estiramiento por presión y máquinas de moldeo a inyección que permiten la producción de productos comerciales especialmente para industria automotriz.

Castro Vega [10], simuló procesos superficiales como la caracterización *ab initio* (modelo de cálculo computacional utilizando método de primeros principios), para un recubrimiento colágeno-polímero-electrolito pigmentado y una evaluación sensorial. En esta investigación se empleó colágeno despolimerizado en mezcla con diferentes polímeros selectos, un biocida electrolito y dióxido de titanio (rutilo) como agentes

pigmentantes. Esta mezcla se caracterizó al momento de formulación (*ab initio*) y se perfila como un nuevo tipo de recubrimiento.

Schneider y col. [11] utilizaron virutas de cuero reciclado como materia prima para la obtención de aglomerados. Realizaron estudios en las propiedades térmicas y mecánicas de los aglomerados, plantean la influencia que tiene la relación carga/adhesivo utilizada y la humedad del material sobre la aptitud del material como aislante. Analizaron el proceso de compactación, que influye sobre la aptitud del producto; una fuerte presión: material más denso, adecuada resistencia a la tracción, y mayor conductividad térmica; cuando la presión es menor; se obtienen los resultados opuestos.

Córdoba y Medina [12], optimizaron formulaciones de PVC flexible con sistemas plastificantes de ftalato de dietilo (DOP) con aceite epoxidado de soya, que fueron preparados y evaluados experimentalmente con respecto a propiedades de procesamiento, mecánicas, térmicas y permanencia.

Santamaría [13], desarrolló y caracterizó compósitos basados en matrices poliméricas de PVC plastificado con cargas celulósicas para la obtención de materiales que emulen la madera. Las cargas fueron utilizadas en distintas proporciones y con distintos tamaños de partícula, los cuales proporcionaron distintos acabados y características mecánicas. Ufana y col. [14], recopilaron modificaciones de formulaciones existentes para el PVC plastificado con aplicación industrial. El efecto de los plastificantes y aditivos de origen natural en las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas del PVC, fue investigado por el grupo de Sierra y col. [15]. El estudio proporciona una visión global de las tendencias en la sostenibilidad del PVC en la era moderna.

Gómez [16], describió el proceso realizado en la compañía de telas vinílicas Proquinal S.A, en relación a los laminados de telas vinílicas a partir de PVC plastificado (plastisoles). El objetivo de este estudio fue garantizar que los productos terminados cumplan los estándares de calidad establecidos.

Moreno y col. [17], obtuvieron colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de cuero "Wet Blue" a partir del proceso de curtición. Arias [18], realizó un estudio de

materiales compuestos de cuero recuperado aglomerado con resinas poliéster. Una nueva propuesta para el reciclado de cuero a nivel industrial.

- **Nanopartículas de cobre: Síntesis por reducción química.**

Chunwei Wu y col. [19], sintetizaron en un simple paso nanopartículas de cobre coloidal dispersado uniformemente con un promedio de tamaño de partículas de 3,4 nm. En la ruta sintética emplearon ácido ascórbico, como agente reductor y antioxidante para reducir la sal precursora de cobre y prevenir el proceso de oxidación general ocurrido durante la formación de las nanopartículas. Los resultados de Difracción de Rayos-X (DRX) y espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) confirman la formación pura de nanopartículas de cobre de fase cúbica con caras centradas (fcc) y la excelente habilidad antioxidante del ácido ascórbico.

Park y col. [20], describieron la síntesis de nanopartículas metálicas de cobre en presencia de Polivinilpirrolidona (PVP), empleado como un agente de protección, mediante un método de poliol en condiciones atmosféricas. Los reactivos utilizados fueron: PVP=40 000 Daltons; dietilenglicol (DEG, 99%); Sodio monohidrato fosfinato ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$); sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%). Las temperaturas de síntesis que estudiaron fueron entre 140° a 200°C. El tamaño de partícula y su distribución son controlados mediante la variación de los parámetros de síntesis como; la concentración de agente reductor, temperatura de reacción y tasa de inyección del precursor. La tasa de inyección precursor desempeña un papel importante en el control del tamaño de las nanopartículas de cobre. Se obtienen nanopartículas esféricas monodispersas de cobre con un rango de diámetro 45 ± 8 nm.

En el artículo titulado "*Facile Fabrication of Ultrafine Copper Nanoparticles in Organic Solvent*" Han Xuan y col. [21], desarrollaron un método de reducción química simple para fabricar nanopartículas ultrafinas de cobre, los tamaños pueden controlarse hasta cerca de 1 nm usando como estabilizador al polivinilpirrolidona y al boro hidruro de sodio como el agente reductor en un solvente alcalino de etilenglicol. Resultados de la técnica de Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) y los espectros de absorción UV-vis

demonstraron que las partículas tal como fueron preparados fueron óptimamente monodispersados, mayormente compuestos por nanocristales de cobre metálico puro.

El grupo de investigación de Volker y col. [22], desarrollaron un método de reducción modificado basado en el poliol, en etilenglicol que incorpora al polivinilpirrolidona (PVP, peso molecular promedio de 10 000; 40 000; 50 000) como antiaglomerante polimérico junto a un aditivo reductor ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ha sido empleado para investigar la influencia de los parámetros sintéticos sobre la pureza, morfología y estabilidad de una matriz de nanopartículas de cobre recubierto de polímero. En tanto que la referencia apunta al etilenglicol con capacidad de actuar como reductor en este sistema, el uso de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como co-reductor en presencia de PVP de peso molecular promedio de 40 000, ha dado nanopartículas con un tamaño de distribución promedio de $9,6 \pm 1,0$ nm que exhiben estabilidad hacia la oxidación por varios meses.

Huajuan y col. [23], sintetizaron compuestos de Cu/PVP. Los reactivos fueron: $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 mL, 0,01M); hidracina hidratada; solución de amonio (1,5 mL), polivinilpirrolidona (K=30 y K=90) (0,001M, 40 mL). Se realizó un procedimiento típico, Se mezcló el cloruro cúprico acuoso con amoniaco y solución de PVP. El sistema fue calentado a 40°C. Luego se agregó hidracina gota a gota durante 5 minutos, la solución cambió lentamente de un color amarillo brillante a color ladrillo rojizo. La solución fue secada a una temperatura de 40°C por 2 horas.

Prasad Gurav, S. y col. [24], sintetizaron nanopartículas de cobre coloidal para aplicación como nanofluido. Los reactivos utilizados fueron: sulfato de cobre (1,59 g); ácido ascórbico (4,36 g); polivinilpirrolidona (1,0 g); 98% de agua pura (< 1 S/cm conductividad). La preparación de las nanopartículas consistió primero en mezclar las tres soluciones con agitación a 80°C hasta la aparición de la coloración rojiza. Los tamaños de las nanopartículas fueron de 3-10 nm. Se postula que el ácido ascórbico reacciona con el cobre y lo reduce hasta cobre metálico, luego la polivinilpirrolidona estabiliza las nanopartículas evitando su aglomeración. Los nanofluidos sintetizados fueron utilizados para estudios de transferencia de calor; 0,1; 0,7 y 1,1 %w.

- **Polímeros con nanopartículas de cobre.**

Xianping y col. [25], sintetizaron nanopartículas de cobre en una matriz de polietileno de baja densidad (Cu/LDPE), mediante la técnica de mezcla en fundido en un extrusor. Las características térmicas se evaluaron mediante DRX, SEM, EDS y TGA. Los resultados demuestran que un contenido mayor del 2,0 % de las nanopartículas de cobre disminuye la estabilidad térmica del nanocompuestos, así como también la actividad antimicrobiana de los nanocompuestos.

Bruna y col. [26], obtuvieron un nuevo material basado en polietileno de baja densidad (LDPE) con actividad antimicrobiana, debido a la incorporación y fusión de cobre-montmorillonita ($MtCu^{+2}$) modificada, en el cual la montmorillonita mejoró la distribución de cobre en la matriz polimérica, disminuyendo el proceso de aglomeración del cobre. Los nanocompuestos con diferentes concentraciones de $MtCu^{+2}$ se prepararon mediante la técnica de mezclado en fundido en una extrusora.

Konghu y col. [27], sintetizaron un nanocompuesto uniforme de nanopartículas de cobre en poliestireno (NPsCu/PS) vía polimerización en emulsión *in situ* del monómero de estireno. Los reactivos utilizados fueron: PVP (0,09 mmol); CTAB (3,0 mmol); $CuSO_4$ (0,02M; 40 mL), pH=9-11 con solución de amoniacó. Las nanopartículas fueron sintetizadas mediante la mezcla del PVP; CTAB y $CuSO_4$ en un frasco a 50°C por 2 horas. Luego una solución acuosa de hidracina se inyectó lentamente a 70°C por 1 hora. Al matraz que tenía las nanopartículas de cobre se añadió estireno destilado y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), se mezcló por 30 minutos. El sistema fue calentado a 75°C con agitación por 8 horas. Las nanopartículas monodispersas de cobre coloidal fueron sintetizadas con éxito vía reducción química. Las NPsCu son esféricas con un tamaño medio de partícula de 10-20 nm. DRX muestra que no hay óxido de cobre en el nanocompuesto sintético.

Otros tipos de polímeros han sido utilizados como matriz en la síntesis de nanocompuestos que contienen NPsCu; Pinochet [28], realizó un estudio que tuvo como objetivo optimizar la dispersión de las NPsCu en una matriz de polipropileno y relacionar la

disminución de aglomerados con la cantidad de iones que liberan, con el fin de reducir la carga de relleno para mantener resultados antibacterianos y optimizar costos. La técnica que también usan es la de fundido en una extrusora y resultados demostraron la característica antibacteriana de los nanocompuestos.

- **Policloruro de Vinilo con nanopartículas inorgánicas.**

Oliverio y col. [29], sintetizaron y caracterizaron nanocompuestos poliméricos magnéticos. En este trabajo se prepararon dos tipos de materiales: (1) películas plásticas injertado, reticulado y poliplastificado de cloruro de vinilo (PVC) y (2) películas plásticas magnéticas llamados "nanocompuestos magneto poliméricos". Películas flexibles se obtuvieron de los plastisoles utilizando colada estática. El comportamiento de tensión-deformación y el contenido de gel (determinado por extracción Soxhlet con tetrahidrofurano hirviendo) de las películas flexibles se midieron con el fin de evaluar el efecto del agente de reticulación y su contenido en el grado de reticulación. Los nanocompuestos magneto-polimérico se obtuvieron mediante la mezcla de la composición óptima de los plastisoles (analizada anteriormente) con magnetita ferrofluido (Fe_3O_4) y DOP. Más tarde, películas flexibles se obtuvieron por colada estática de los sistemas de plastisol/ferrofluido. Las películas magnéticas se caracterizaron por las técnicas mencionadas anteriormente y difracción de rayos X, vibrando magnetometría de muestra y análisis termogravimétrico.

Elashmawi y col. [30] Sintetizaron nanocompuestos de ZnO/PVC, por el método de fundición del solvente e investigados por diversas técnicas espectroscópicas. Los nanopulvos de ZnO fueron adquiridos de la empresa Sigma Aldrich con un diámetro de 100 nm y se adicionaron a la solución de PVC. La mezcla fue agitada por 24 horas, se vertió en una placa de Petri y se dejó secar lentamente en un horno a 60°C durante 48 horas. Los resultados muestran una buena dispersión de las nanopartículas de ZnO en la matriz polimérica de PVC, indicando que la estructura cristalina de ZnO no fue alterada por la presencia de PVC.

Gómez [31] Sintetizaron nanocompuestos de PVC con CaSO_4 . En la investigación se evaluaron las propiedades mecánicas y estabilidad térmica del PVC reforzado con CaSO_4 , analizando si la incorporación del refuerzo aumenta o disminuye sus propiedades.

Wu y col., mezclaron PVC con nanopartículas de CaCO_3 recubiertas con polietileno clorado y encontraron que los compuestos presentaron mayor resistencia a la tracción y resistencia al impacto que la mezcla con las partículas son tratar.

Becerra [32], sintetizó nanocompuestos de PVC con nanopartículas de cobre. La síntesis de los nanocompuestos se realizó *ex-situ*. Es decir, las nanopartículas de cobre se sintetizaron por el método de poliol y estabilizados con polivinilpirrolidona a diferentes relaciones molares. El PVC se disolvió en tetrahidrofurano y luego se adicionaron las nanopartículas. Las imágenes MEB revelaron una reducción de la adhesión de la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) a las películas de PVC/Cu después de 4 días de incubación con respecto al PVC plastificado.

Kurt y col. [33], sintetizó y caracterizó películas compuestas de PVC-Cobre por la técnica de sol-gel. El objetivo de este estudio fue aumentar la conductividad eléctrica de las películas mediante la adición del polvo de cobre. Sin embargo, el cobre migró a la parte inferior en lugar de formar una red conductora que cubre la sección transversal de conjunto. Así, en la sección transversal de la película hay una fase superior de plástico y una rica fase inferior de cobre. Las películas no conducen la electricidad debido a esta distribución desigual.

3 POLÍMEROS REFORZADOS

3.1 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

¿Qué es un material compuesto? Desafortunadamente no existe una definición ampliamente aceptada de lo que es un material compuesto. Un material compuesto es definido por un diccionario como algo hecho de diferentes partes (componentes o constituyentes [34].

Otra definición indica; Un material compuesto es un sistema de materiales formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí. Están formados, al menos, por una fase continua que recibe el nombre de matriz, y un medio discontinuo al que se denomina refuerzo [35].

No obstante, hoy en día los denominados nanocompósitos son materiales que están encontrando muchas aplicaciones por lo que a la definición anterior habría que añadirle el término nano.

En la Figura 3.1 se ilustra la configuración básica de un material compuesto reforzado con fibras. De manera general se considera a un material compuesto como un material multifásico, lo que refleja la importancia de cada una de las fases constituyentes. Es decir, la combinación de propiedades debe ser adecuada, para que el resultado obtenido sea un material con propiedades mejoradas de manera significativa [36].

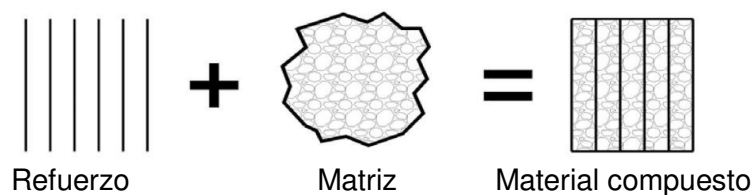


Figura 3.1 Configuración básica de un material compuesto [36].

De manera más específica, los constituyentes de un material compuesto se denominan: matriz y refuerzo, mientras que la superficie de conexión entre estos se denomina interfaz [37]. En la Figura 3.2 se ilustran los componentes de un material compuesto.

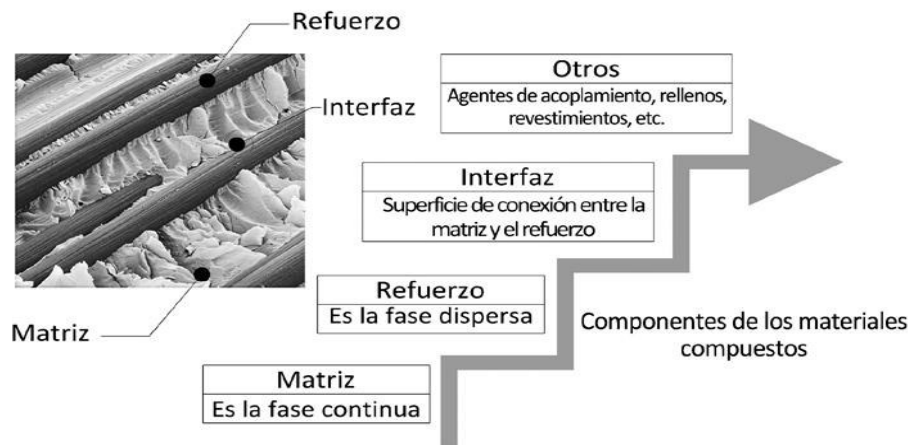


Figura 3.2 Componentes de los materiales compuestos [38].

En la fotografía que forma parte de la Figura 3.2 se observa un plástico reforzado con fibras. La matriz es una resina epoxi resistente al calor (hasta 400°C). El refuerzo son fibras de carbono, las mismas que absorben los esfuerzos generados en el material. Este material compuesto es usado en la industria aeroespacial y automotriz, además se suele usar en las placas de circuitos electrónicos [38].

3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Según Callister [39], y de manera general, los materiales compuestos con fines estructurales se pueden clasificar según el tipo de refuerzo y según el tipo de matriz. Según el tipo de matriz y como se mencionó anteriormente, un material compuesto puede ser de: (i) matriz metálica, (ii) matriz cerámica y (iii) matriz polimérica, ver Figura 3.3.

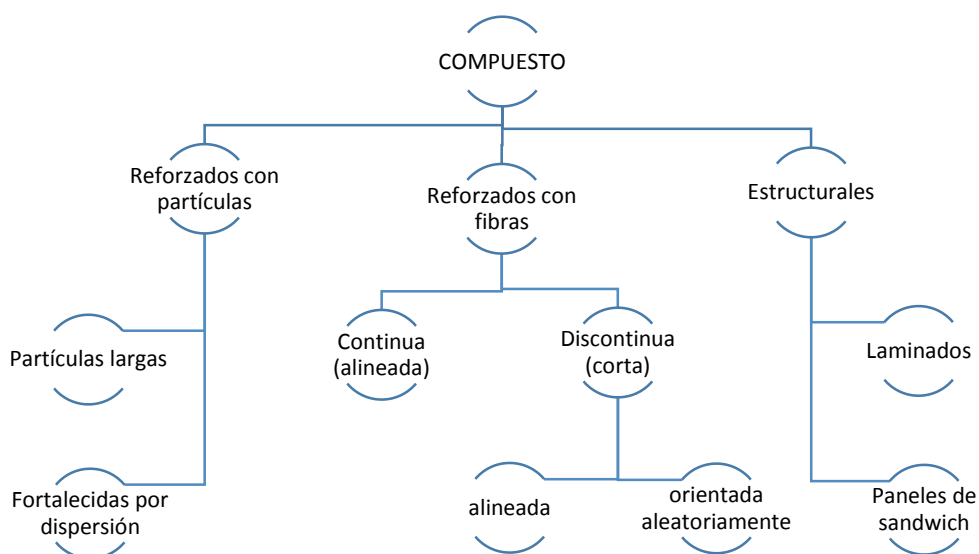


Figura 3.3 Clasificación de los materiales compuestos según el tipo de refuerzo [39].

3.2.1 Clasificación según el tipo de matriz.

Existen tres tipos de matriz: (i) metálica, (ii) cerámica y (iii) polimérica. De manera general, del tipo de matriz que se utilice, dependerá el control principal de las propiedades eléctricas, el comportamiento químico y el uso a temperaturas del material compuesto [40]. A continuación se detallan los tipos de matrices de los materiales compuestos.

3.2.1.1 *Matrices metálicas.*

Entre las matrices metálicas más comunes se encuentran materiales como el aluminio, magnesio, cobre, níquel y aleaciones de compuestos intermetálicos. Estos materiales comúnmente son reforzados con fibras cerámicas y metálicas [40].

En los compuestos de matriz metálica se mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades; este incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Se requieren fibras especiales para evitar la reacción química fibra–matriz a altas temperaturas; los costes de fabricación son muy elevados, y se dispone de poca experiencia de su comportamiento en servicio [41].

3.2.1.2 *Matrices cerámicas.*

Los compuestos de matriz cerámica presentan una enorme complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material cerámico con la inherente resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales. Tejidos tridimensionales de fibra de grafito, entre los que se infiltra una matriz de carbono mediante un proceso iterativo de pirólisis y/o de posición en fase vapor, se han desarrollado para el revestimiento externo de los transbordadores espaciales, o como frenos de disco para aviones y automóviles de competición [41].

3.2.1.3 *Matrices poliméricas.*

En cuanto a los materiales compuestos de matriz polimérica, podemos definirlos como materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con

absoluta libertad de formas y costos relativamente bajos. Las matrices poliméricas pueden ser de tres tipos termoestables, termoplásticas y elastoméricas [42].

Las matrices termoplásticas están constituidos por cadenas independientes que presentan poco o ningún grado de reticulación. Las interacciones entre las cadenas del polímero pueden ser fuerzas de Van der Waals, de enlace de hidrógeno o fuertes interacciones dipolo-dipolo (Figura 3.4). Las matrices termoplásticas pasan al estado líquido cuando son calentadas. Este ciclo reversible de ablandamiento y endurecimiento es el responsable de su aptitud para el reciclaje [42]. Pertenecen a este grupo, entre otros, el cloruro de polivinilo, el poliestireno y el polipropileno (Tabla 3.1).

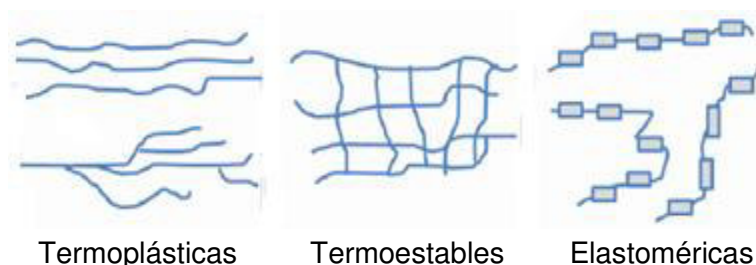


Figura 3.4 Disposición de las cadenas de las matrices termoplásticas, Termoestables y elastoméricas [42].

Las matrices termoestables tienen múltiples enlaces entrecruzados en una estructura de red tridimensional (Figura 3.4). Se fabrican generalmente a partir de precursores líquidos o semisólidos que endurecen de manera irreversible como consecuencia de una reacción de policondensación, polimerización o curado, obteniéndose materiales que a temperatura ambiente son duros y frágiles [43]. Algunos ejemplos son: resina poliéster, epoxi y fenólicos (Tabla 3.1).

Las matrices elastoméricas están formados por cadenas que tienen mucha libertad de movimiento molecular, que les confiere un estado gomelástico a temperatura ambiente (Figura 3.4). Tienen una zona elástica grande y pueden estirarse hasta cinco o seis veces su longitud original. Sin embargo, sus módulos de elasticidad son bajos. Tienen menos enlaces de reticulación entre cadenas que los termoestables. Son hinchables, infusibles e insolubles. Ejemplos de este tipo de polímeros son los cauchos (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Polímeros para la producción de materiales compuestos [43].

Termoplásticas	PE	Poliétileno
	LDPE	Poliétileno de baja densidad
	HDPE	Poliétileno de alta densidad
	PS	Poliestireno
	PP	Polipropileno
	PVC	Polivinilcloruro
	PC	Policarbonato
	PA	Poliamida (nylon)
PET	Poliéterterftalato	
Termoestables	EP	Epoxi
	UP	Poliéster insaturado
	PU	Poliuretano
	PF	Fenólico
Elastómeros	NR	Caucho natural
	BR	Polibutadieno
	IR	Poliisopreno sintético
	CR	Policloropreno
	BUTYL	Caucho de butilo
	PIB	Poliisobutileno

3.2.2 Clasificación según tipo del refuerzo [43].

3.2.2.1 Partículas.

Las partículas pueden ser de tamaño grande o partículas consolidadas por dispersión. En los materiales reforzados con partículas grandes, las interacciones partícula-matriz no pueden ser tratadas a nivel atómico o nivel molecular. Para la mayoría de estos compuestos, la fase de las partículas es más dura y rígida que la matriz. Estas partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en la proximidad de cada partícula.

En el caso de materiales compuestos reforzados con partículas consolidadas por dispersión, es importante notar que éstas usualmente tienen diámetros entre 10 y 100 nm. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las partículas dispersadas dificultan o impiden el movimiento de dislocaciones, en el caso de las matrices metálicas.

Generalmente la fase dispersa es del tipo metálica (óxidos metálicos). En este caso, las interacciones partícula-matriz ocurren a nivel atómico o molecular. En la Figura 3.5 se muestra una matriz reforzada con partículas.

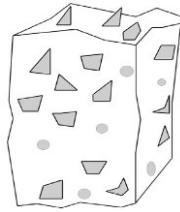
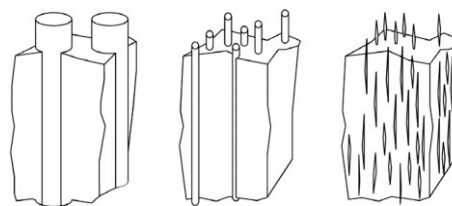


Figura 3.5 Matriz reforzada con material particulado [43].

3.2.2.2 Fibras.

Desde el punto de vista tecnológico, los materiales compuestos más importantes son aquellos en los que la fase dispersa está formada por fibras. La mayoría de estos materiales alcanza una mejor resistencia a la fatiga, rigidez y relación resistencia-peso al incorporar fibras resistentes y rígidas, en una matriz más blanda y dúctil. De acuerdo al diámetro y a sus características, las fibras pueden ser agrupadas en tres grupos diferentes: whiskers, fibras y alambres. En la Figura 3.6 se muestran los refuerzos de alambres, fibras y whiskers.

Con respecto a las fibras, estas son materiales policristalinos o amorfos, tienen diámetros pequeños y poseen gran longitud. Los materiales de las fibras son generalmente polímeros o cerámicos (como por ejemplo aramidas, vidrio, carbono, boro, óxido de aluminio y carburo de silicio). También se tiene la utilización de fibras naturales como abacá, arroz, coco, madera y cuero incorporados como elementos de refuerzo en una matriz polimérica. Este tipo de materiales ofrecen muchas ventajas, entre las cuales cabe resaltar la reducción de costo de manufactura y su menor impacto ambiental.



Alambres

Fibras

Whiskers

Figura 3.6 Refuerzos de alambres, fibras y whiskers [43].

3.2.2.3 Elementos estructurales.

Las propiedades de estos compuestos no solo dependen de las propiedades de sus materiales constituyentes, sino que son fuertemente dependientes de la geometría de los elementos estructurales. Los compuestos laminares y paneles tipo sándwich son dos de los compuestos estructurales más comunes. Un compuesto laminar está formado por láminas que tienen una dirección preferencial de alta resistencia, tal como sucede en la madera y en compuestos poliméricos reforzados con fibras alineadas. En la Figura 3.7, se ilustra la estructura de un compuesto laminado.

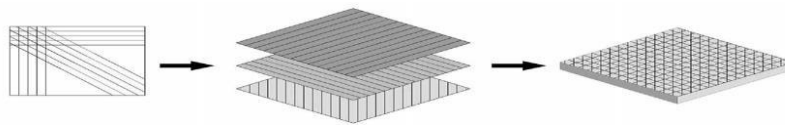


Figura 3.7 Estructura de un material compuesto laminado [43].

Los materiales compuestos tipo sándwich tienen capas delgadas de material de recubrimiento unidas a un material ligero de relleno, como una espuma de polímero. Ni el relleno, ni el material de recubrimiento son resistentes o rígidos, pero el compuesto tiene ambas propiedades. En la Figura 3.8 se presenta la estructura de un compuesto tipo sándwich.

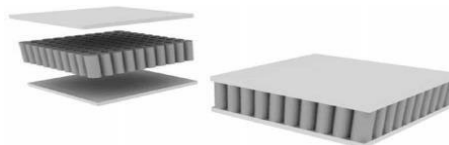


Figura 3.8 Estructura de un material compuesto sándwich [43].

3.3 FACTORES QUE DETERMINAN LAS PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS REFORZADOS

Las propiedades de los materiales compuestos dependen fundamentalmente, de los siguientes factores [44]: (i) Características de los componentes. (ii) Fenómeno de interacción entre la entrecara (iii) Mecanismos de adhesión en la entrecara.

3.3.1 Características de los componentes [45].

Las características de la matriz influyen fuertemente en el efecto del agente reforzante sobre las propiedades del compuesto; el reforzamiento incrementa conforme disminuye la rigidez de la matriz, tanto en los micro y nanocompósitos.

La composición química y especialmente la pureza del refuerzo tiene un efecto tanto directo como indirecto sobre su posible aplicación y desempeño. Si el tamaño de partícula es grande, se deterioran las propiedades de los compuestos a muy bajos contenidos de refuerzo.

Bajo carga, las partículas grandes se enlazan fácilmente a la matriz, por un lado, mientras que por otro lado la tendencia de aglomeración de los refuerzos incrementa con la disminución del tamaño de partícula. Una aglomeración grande conduce a una homogeneidad insuficiente, y una rigidez y resistencia al impacto baja [46].

3.3.2 Fenómeno de interacción entre la entrecara matriz-refuerzo [47-49].

La entrecara se define como la región bidimensional entre el refuerzo y la matriz que tiene características intermedias entre ambos componentes. La estructura y las propiedades de la entrecara refuerzo-matriz determinan las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos.

Los materiales con entrecaras débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas pero una alta resistencia a la rotura, mientras que los materiales con entrecaras fuertes tienen una resistencia y rigidez alta pero son muy frágiles. El efecto está relacionado con la capacidad de separar y extraer las cargas de la matriz durante la propagación de la fractura.

La entrecara es un factor importante para controlar la tenacidad, la cual se define como la capacidad que tiene un material para absorber energía sin romperse. En la Figura 3.9 se muestra las propiedades mecánicas según la curva tensión- deformación para un material tenaz y un material frágil.

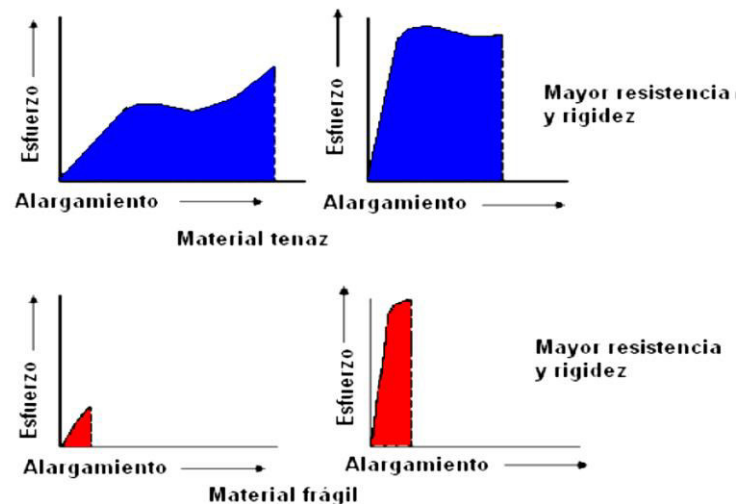


Figura 3.9 Propiedades mecánicas según la curva tensión deformación [48].

3.3.3 Mecanismos de adhesión en la entrecara.

La interacción entre la carga y la matriz puede ser atribuida a cinco mecanismos de adhesión descritos por Hulí [13, 50]:

3.3.3.1 Adsorción y humectación.

El mecanismo de adhesión y humectación es un tipo de interacción física que se produce cuando dos superficies eléctricamente neutras se encuentran lo suficientemente cerca, como para provocar una atracción física. Esta atracción se puede comprender mejor considerando el caso de humectación de las dos superficies solidas por líquidos.

En el caso de dos sólidos colocados juntos, la rugosidad de la superficie en una escala microscópica impide que las dos superficies entren en contacto excepto en puntos aislados, y por lo tanto, la adhesión total será débil. Para una humectación efectiva de la superficie de una fibra, la resina o polímero líquido debe cubrir cada saliente y cada entrante de la superficie para desplazar todo el aire.

3.3.3.2 Interdifusión.

El mecanismo de interdifusión permite formar una unión entre dos superficies de polímeros a través de la difusión de las moléculas de polímero de una de las superficies, en la red molecular de la otra. La fuerza de la unión dependerá del grado de enmarañamiento molecular y del número de moléculas implicadas, tal y como se esquematiza en la Figura 3.10.

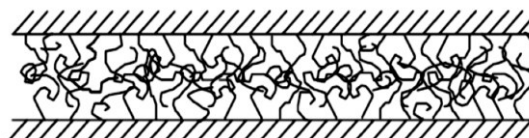


Figura 3.10 Unión formada por enmarañamiento molecular después de la interdifusión [13].

3.3.3.3 Atracción electrostática.

En el mecanismo de adhesión debido a la electrostática, las fuerzas de atracción se producen entre dos superficies cuando una de ellas lleva una tensión neta positiva y la otra una tensión neta negativa, como en el caso de las interacciones ácido-base y del enlace iónico (Figura 3.11). La fuerza de la entrecara dependerá de la densidad de tensión.

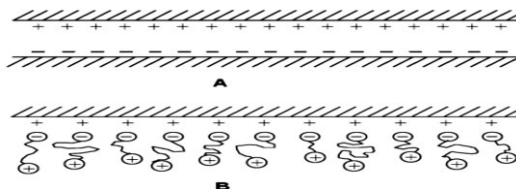


Figura 3.11 A) Unión formada por atracción electrostática. B) Grupos catiónicos al final de las moléculas atraídos hacia una superficie aniónica, dando como resultado la orientación de polímeros en la superficie [13].

Aunque la atracción electrostática probablemente no contribuirá de forma determinante a la unión matriz-refuerzo de los materiales compuestos, tendrá un papel importante en el proceso de fijación de los agentes que se unen sobre la superficie del refuerzo.

3.3.3.4 Enlace químico.

En los mecanismos de adhesión por enlace químico, se forma un enlace químico entre un grupo químico de la superficie de la fibra y un grupo químico compatible de la

matriz (Figura 3.12). La fuerza de la unión dependerá del número y del tipo de enlaces y su ruptura condicionará el fallo de la superficie.

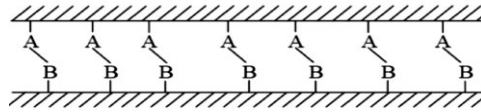


Figura 3.12 Enlace químico formado entre los grupos A y B superficiales [13].

3.3.3.5 Unión mecánica.

En el mecanismo de adhesión mecánica, la interacción se produce únicamente por la interpenetración mecánica de dos superficies. Una resina que moje completamente la superficie del refuerzo seguirá cada detalle de esta superficie, pero la resistencia a tracción de esta entrecara probablemente no será alta a menos que haya un gran número de entrantes y salientes en la superficie de la carga, tal como se observa la Figura 3.13.

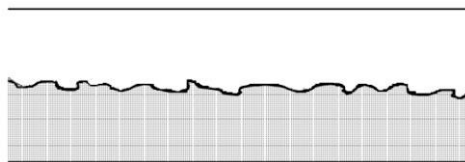


Figura 3.13 Unión mecánica formada cuando un polímero moja una superficie rugosa [13].

3.4 SELECCIÓN DE LOS COMPONENTES DE LOS POLÍMEROS REFORZADOS

3.4.1 Materias primas.

Las materias primas para la fabricación de los compuestos poliméricos son los polímeros o resinas derivadas del petróleo o en algunos casos polímeros naturales, mezclados con aditivos.

Los aditivos son sustancias que se incorporan a la resina base en pequeñas cantidades (dado su elevado coste) con el fin de modificar alguna propiedades reológicas, mecánicas, térmicas, etc.; facilitar el procesamiento en las máquinas y proporcionarle al producto final las características de diseño especificadas [13].

3.4.1.1 Resina.

En la tecnología de los materiales poliméricos: el termino resina se aplica a todo polímero que constituye la materia básica en la fabricación de los productos plásticos acabados o semiacabados y a las resinas empleadas directamente [51].

La producción del PVC se realiza a partir de una solución de cloruro de sodio (NaCl), más conocida como sal común y mediante un proceso generado con el aporte de energía eléctrica denominado electrólisis, se produce cloro (Cl_2), hidrógeno (H_2) e hidróxido de sodio (NaOH). El cloro se combina con etileno obtenido por craqueo del etano proveniente del gas natural o de cortes del petróleo. Ambos reaccionan para obtener dicloroetano. El mismo es sometido a un proceso de craqueo térmico para producir el monómero de cloruro de vinilo, un gas a temperatura ambiente. Mediante una reacción de polimerización en medio acuoso, llevada a cabo en reactores cerrados, el monómero de vinilo se convierte en un sólido blanco en polvo, el PVC.

En general se pueden obtener dos tipos de resinas de PVC: aquellas que surgen por el proceso de suspensión y las que se obtienen del proceso de emulsión [52]. En la Figura 3.14 se muestran los diferentes tamaños de partículas de PVC obtenidas vía polimerización en suspensión y polimerización en emulsión.

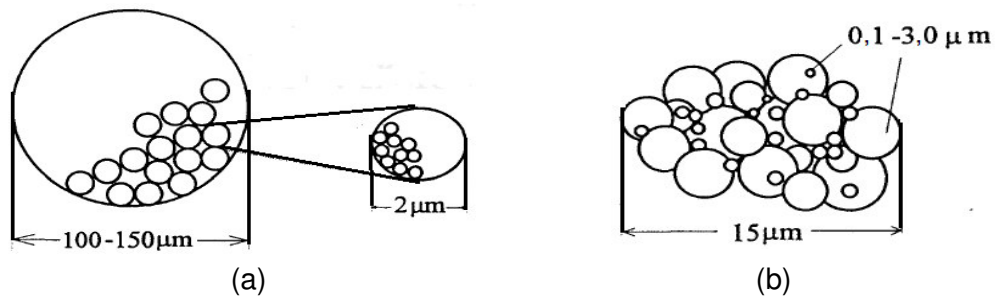


Figura 3.14 Estructura de las partículas de PVC. (a) Vía polimerización en suspensión. (b) Vía polimerización en emulsión [51].

Existe en el mercado una gran variedad de resinas cuyas propiedades van cambiando conforme a su peso molecular, o como comúnmente se le llama, su viscosidad específica. Este cambio en propiedades sigue una línea de conducta establecida, de tal forma que podemos enunciar en forma general que conforme el peso molecular va subiendo; las propiedades físicas de tensión, elongación, compresión, etc., van mejorando; el brillo y la capacidad de aceptar más carga será menor, la estabilidad térmica es mayor; la procesabilidad se hace más difícil; la resistencia al envejecimiento es menor y la absorción de plastificante a una dureza dada es mayor [53]. En la Tabla 3.2 se muestran los tipos de resinas de PVC y la relación con el tamaño de partícula y el peso molecular.

Tabla 3.2 Tipos de resinas de PVC [52].

Resina	Partícula (μm)	Peso molecular	Aplicación
Suspensión	45-400	24 000 a 80 000	Calandra-extrusión-soplado
Masa	70-170	28 000 a 80 000	Calandra-extrusión-soplado
Emulsión	0,1-20	38 000 a 85 000	Plastisoles – rotomoldeo

3.4.1.2 Aditivos.

- **Plastificante**

Según el consejo de la IUPAC “un plastificante es una sustancia químicamente poco o nada volátiles, que se incorpora a un material plástico o elastómero para impartirle propiedades elastómeras de flexibilidad, elongación, elasticidad y facilitar su transformación”. Ello se debe a que el plastificante puede reducir la viscosidad del fundido, rebajar la temperatura de transición vítrea (T_g) o disminuir el modulo elástico del fundido.

- **Estabilizantes**

Los estabilizantes son sales organometálicas de Ba, Cd y Zn en forma de líquidos o polvos, y carboxilatos de compuestos órgano-estañosos en forma de líquidos o polvos, jabones y sales de plomo, líquidos o polvos, combinaciones de estearatos de Ca y Zn atóxicos. Es importante mencionar que es el único con el cual la resina reacciona durante la fabricación del producto; y seguirá en cierta forma reaccionando durante la vida útil del producto.

En la Figura 3.15 se muestra el mecanismo de deshidrocloración del PVC, la función del estabilizante es neutralizar y reaccionar con el ácido clorhídrico que se genera por degradación de la resina, previniendo la decoloración o quemado del compuesto durante el proceso de transformación [54].

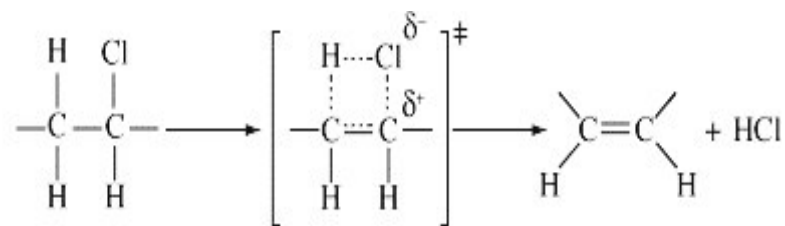


Figura 3.15 Mecanismo de deshidrocloración del PVC [53].

3.4.2 Refuerzos en ciencia de materiales.

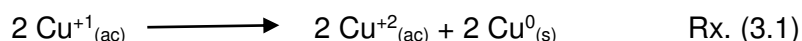
Los refuerzos son sólidos con diferentes morfologías, finamente divididos que se añaden a la formulación de muchos plásticos para adicionar o modificar alguna propiedad o solamente incrementar su densidad.

Hoy en día, los refuerzos se incorporan a las formulaciones de ciertos plásticos para modificar sus propiedades reológicas, optimizar el comportamiento mecánico o simplemente dar coloración y acabado superficial. Además, con el propósito de obtener mejoras en determinadas propiedades, las cuales no pueden ser logradas a partir de su proceso convencional, suelen producirse lo llamados “materiales nanocompuestos reforzados”. Los refuerzos incorporados a los compuestos poliméricos son, generalmente, fibras y partículas metálicas u óxidos metálicos [39].

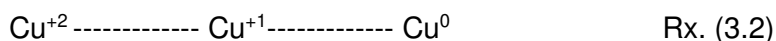
3.4.2.1 Química del Cobre [54]

El cobre conforma junto con la plata y el oro, la familia del grupo IIB de la tabla periódica. El estado de oxidación cero el cobre presenta un configuración electrónica [Ar] 3d¹⁰ 4S¹, sus estados de oxidación más comunes son el Cu⁺¹, Cu⁺² y Cu⁰.

En disolución acuosa los iones de Cu⁺¹ tienen una configuración electrónica 3d¹⁰ y son muy inestables, se desproporcionan con facilidad en:



Por medio de esta reacción y a que el Cu⁺¹ se oxida fácilmente a Cu⁺² y Cu⁰, debido a su potencial estándar de reducción.



La mayoría de las veces en disolución, el estado de oxidación (+2) es el más común y muchas sales de Cu⁺², entre ellas Cu(NO₃)₂, CuSO₄ y CuCl₂, son solubles en agua.

Las sales de Cu⁺¹ suelen ser insolubles en agua y en su mayoría de color blanco. Sin embargo, el Cu⁺¹ se puede estabilizar con compuestos de baja solubilidad o bien por la formación de complejos de carácter π-aceptores como (ciano, biperidina, fenil, por mencionar algunos n-dadores).

Las soluciones acuosas de Cu⁺², en las que el ion cobre está coordinado a moléculas de agua, de forma tetraédrica u octaédrica presentan coloración azul o verde sea cual sea su geometría, esto se debe a la existencia de bandas de absorción electrónica, ancha y asimétrica, que se sitúa en la región entre 600 y 900 nm que contiene varias transiciones. Ciertos complejos de este metal de transición, absorben significativamente en la región visible (400-800 nm), debido a las transiciones de tipo d-d y en la región ultravioleta (200-400 nm). Se observan fuertes absorciones debido a las transiciones por transferencia de carga M-L y L-M, donde L es el ligando.

En los complejos tetraédricos solo se observa una banda característica bastante ancha en la región aproximada de 600-900 nm y en los complejos octaédricos presentan la misma banda solo que su rango es mayor a 820 nm, además de presentar absorción en la región visible.

- **Carácter ácido-base**

El cobre pertenece a los metales de transición, los cuales presentan características particulares ya que forman una gran variedad de complejos de coordinación, que contienen un átomo o ion metálico como parte central de su estructura. El número de ligandos unidos al metal definen el número de coordinación. Los ligandos tienen la función de bases de Lewis. El átomo de un metal de transición (en su estado neutro o con carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar pares de electrones provenientes de las bases.

- **Estructura del cobre, óxidos de cobre I y II.**



Figura 3.16 Estructura del Cu.

COBRE 0 (Cu)

El cobre metálico es de color rojo y se caracteriza por un brillo metálico característico. Presenta una estructura cúbica centrada en las caras.

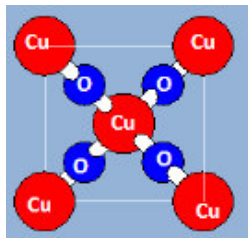


Figura 3.17 Estructura del Cu_2O .

OXIDO DE COBRE I (Cu_2O)

La cuprita de color rojo ladrillo o amarillo, dependiendo del tamaño de partícula presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (todos sus ángulos son de 90°) y presenta la siguiente celda unitaria, según ICSD #31057 consultada (ver Figura a la izquierda)

$a=b=c=4,257 \text{ \AA}$.

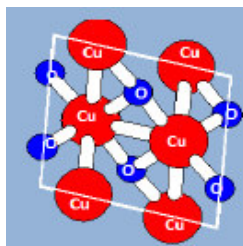


Figura 3.18 Estructura del CuO .

OXIDO DE COBRE II (CuO)

La estructura del CuO o también conocido como tenorita presenta color café oscuro o negro dependiendo del tamaño de partícula. La estructura de la tenorita es monoclinica, todos sus ángulos son diferentes ($90^\circ, 99.53^\circ, 90^\circ$) y presenta la siguiente celda unitaria, según la ICSD #31059 consultada.

$a=4,67 \text{ \AA}, b=4,43 \text{ \AA}, c=5,12 \text{ \AA}$.

3.4.2.2 Selección del Cuero.

El cuero que utilizaremos para elaborar el material compuesto será un cuero ya trabajado previamente. Es decir, una dimensión de cuero que ha pasado varios procesos para que sea apto su uso en la industria. Los procesos que conlleva el cuero desde el animal hasta la marroquinería son muchos, en la Figura 3.18 se muestra el diagrama de proceso productivo del cuero [55].

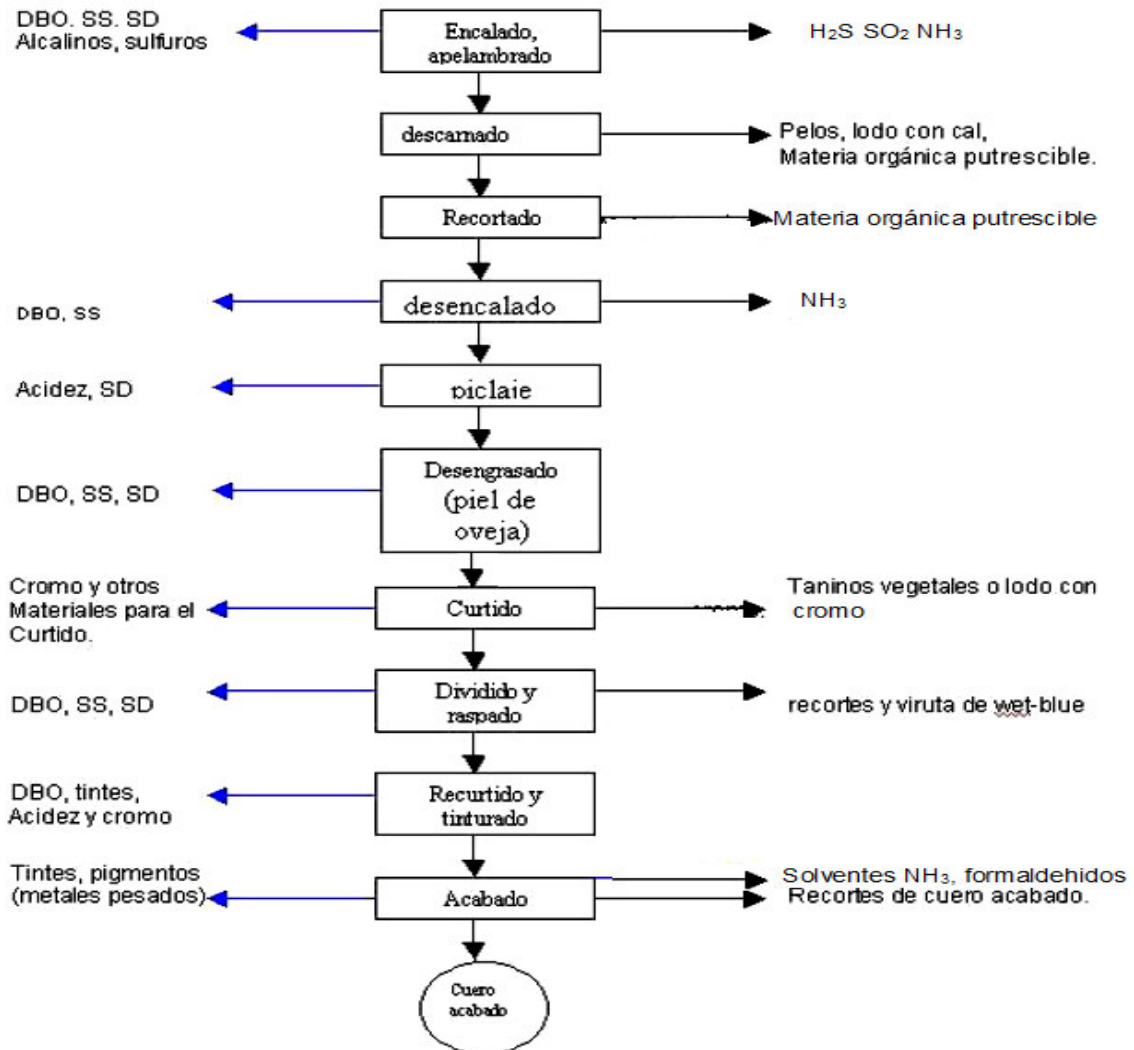


Figura 3.19 Proceso productivo del cuero [55].

Durante la fabricación del cuero se produce mucho desperdicio en las etapas de raspado, recortado y pulido. Comúnmente, los empresarios optan por compactarlo y enviarlo a confinamientos junto con la basura. Así el desperdicio del cuero curtido no solo representa un material sin valor para el fabricante de cuero, sino que éste absorbe el costo que representa confinarlo, encareciendo el proceso de producción de cuero para calzado.

3.4.3 Técnicas de fabricación para PVC

Los compuestos de PVC, que se obtienen industrialmente, se presenta en diferentes formas: polvo, gránulos o líquidos viscosos. Estos compuestos son una mezcla de la resina y los aditivos empleados en la formulación. Posteriormente se someten a técnicas de conformación, que varían según su aplicación. A continuación se detallan algunas de las técnicas más empleadas [52, 57-58].

3.4.3.1 Mezclado.

El tipo de equipamiento requerido para producir la mezcla de resinas y aditivos depende sobre todo de su estado físico: Los polímeros se encuentran en formas muy diferentes, que van desde gránulos (granzas), polvos, planchas, resinas líquidas de peso molecular bajo, etc. Según esto se distingue dos tipos de mezclado que pueden aparecer en la bibliografía con los siguientes nombres:

El mezclado extensivo consiste en mezclar los componentes de una formulación mediante la agitación de los mismos. De este modo se obtiene una mezcla que en principio podría ser separada (aunque en la práctica resultaría difícil). El equipo requerido es un sencillo mezclador en el que todos los ingredientes se añaden a la vez y está provisto de aspas o palas que giran a una velocidad moderada y no es necesario aplicar calor durante el proceso. En la Figura 3.20 se representa un mezclador de este tipo.

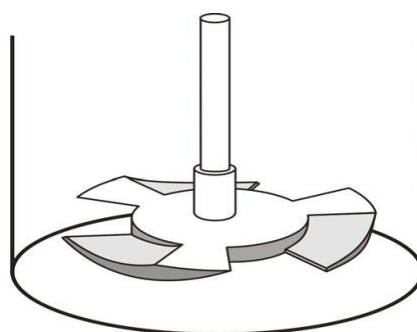


Figura 3.20 Mezclador extensivo (blending) [57].

El mezclado intensivo implica una dispersión de los diferentes componentes mucho más íntima. Este tipo de mezclado por lo general implica un cambio en el estado físico de los componentes; las resinas debe estar en estado fundido durante el mezclado, por lo que se deben aplicar altas temperaturas para conseguir la fusión del polímero y en algunos

casos de otros componentes de la mezcla y por lo general se requieren cizallas muy elevadas. La Figura 3.21 muestra un mezclador intensivo discontinuo tipo Banbury.

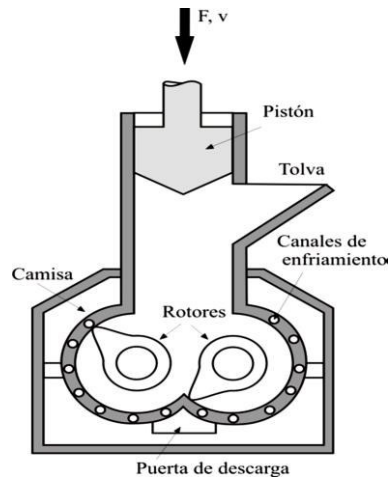


Figura 3.21 Mezclador intensivo tipo Banbury [57].

3.4.3.2 Extrusión.

Durante este proceso se alimenta un cañón metálico o cuerpo metálico, generalmente cilíndrico y calefaccionado, con compuesto de PVC rígido o flexible, en forma de pellets o mezcla seca en polvo (dry blend). Dentro del cañón, uno o más tornillos impulsan el compuesto hacia adelante, lo compactan, funden y homogeneizan, para luego descargarlo en un cabezal que equilibrará temperaturas y flujos. El equipo debe ser capaz de proporcionar sobre el material suficiente presión de una forma continua, uniforme, reblandecer y acondicionar el material de forma que pueda ser extruido [52].

El compuesto sale por una matriz diseñada para dar forma al producto final. En la mayoría de los casos se utilizan pellets en extrusoras mono tornillo y la mezcla seca en polvo en extrusoras doble tornillo. En general se utilizan resinas de PVC obtenidas por el proceso de suspensión [58].

3.4.3.3 Espalmado.

El espalmado es un proceso continuo de producción, donde la pasta de PVC fluida es espalmada sobre un soporte (tejido, papel, alfombra). Luego entra a una estufa para el proceso de plastificación de la pasta y finalmente el enfriamiento del compuesto. Cuando es enfriado, el producto se vuelve sólido, conservando la flexibilidad deseada. El papel es removido de la lámina después de su fabricación y se puede seguir reutilizando [52].

3.5 MÉTODOS QUÍMICOS-FÍSICOS DE SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS

En términos generales, los métodos para la síntesis de nanocompuestos poliméricos se pueden clasificar en dos: los métodos *ex-situ* y los métodos *in-situ* [62]. La Figura 3.22 representa un esquema de los métodos de síntesis de nanocompuestos.

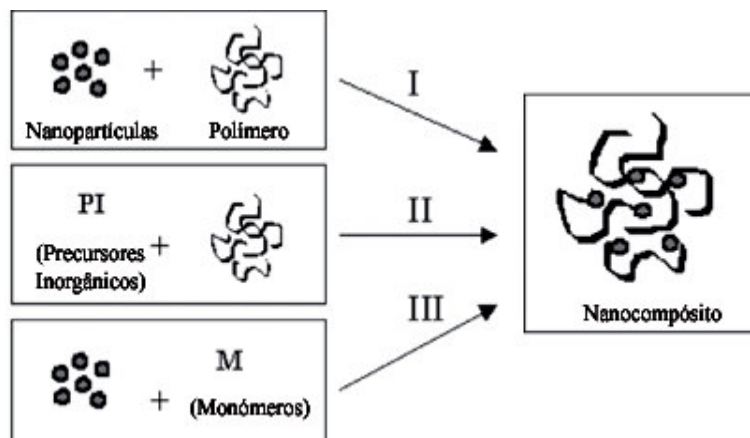


Figura 3.22 Esquema de los métodos de síntesis de nanocompuestos poliméricos.

3.5.1 Método *ex-situ*.

Los métodos *ex-situ* son aquellos donde se mezcla el polímero con las nanopartículas previamente formadas. El mezclado se puede realizar por medio de solventes o en fundido a altas temperaturas.

3.5.1.1 Síntesis de mezclado por fundido.

El método de mezclado por fundido consta de la incorporación de nanopartículas, previamente sintetizadas, en el seno del polímero fundido durante su extrusión.

Hasta ahora, la gran ventaja de este procedimiento es que representa la ruta más simple y directa de todas, ya que puede ser fácilmente implementada sin necesidad de una reacción química durante la mezcla, es fácilmente escalable a nivel industrial [63], y no existen limitaciones en el tipo de nanopartículas que pueden ser utilizadas, aunque las matrices poliméricas deben ser termoplásticas. Sin embargo, a pesar que las nanopartículas recubiertas por polímeros tienden a formar menos aglomerados que las partículas solas [64], éste método es uno de los que más presenta agregación de nanopartículas ya que éstas tienen la instancia de aglomerarse durante el mezclado.

3.5.2 Método *in-situ*.

Los métodos *in-situ* son aquellos donde se sintetizan las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. También puede realizarse con la polimerización simultánea de un monómero (polimerización *in-situ*) o efectuarse con el polímero ya formado.

La síntesis de nanopartículas se lleva a cabo mediante reacciones que involucran precursores (sales metálicas). Dentro de las técnicas se encuentran el uso de agentes químicos (reductores), uso de radiación (gamma, microondas, etc.) o el empleo de métodos térmicos (termólisis).

Respecto a los métodos existentes para la fabricación de compuestos reforzados con metales [65], la utilización de precursores de bajo costo resulta bastante atractivo en comparación a la síntesis *ex-situ* o adquisición directa de nanopartículas pre-fabricadas.

3.5.2.1 Síntesis en solución.

Este método consiste en la síntesis de nanopartículas dentro del seno de la matriz durante su procesamiento mediante una reacción química en solución. La reacción de síntesis de las nanopartículas requiere de un precursor y un reductor químico, aunque existen otras técnicas para llevar a cabo la reacción sin reductor, tales como radiación o termólisis. Este método tiene ventajas tecnológicas sobre los otros dos métodos, y es el mejor candidato a obtener la mayor dispersión de nanopartículas. Sin embargo, en ocasiones requiere de materiales muy reactivos y/o reacciones complejas [66].

3.5.2.2 Síntesis *in-situ* del polímero.

Este método consiste en la polimerización del monómero deseado con un relleno nanométrico disperso. Para la reacción, es necesaria la presencia de un iniciador y un solvente. Este método tiene la ventaja de asegurar una mejor dispersión de las nanopartículas en el compuesto [67], pero tiene una complejidad mayor que otras metodologías debido a que requiere de una reacción.

3.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-FÍSICA DE LOS POLÍMEROS REFORZADOS

La caracterización de los compuestos poliméricos es fundamental, ya que dependiendo de las propiedades que muestre el material será adecuado o no para una determinada aplicación. En la presente sección se describen algunas de las técnicas más importantes para caracterizar los compuestos poliméricos.

3.6.1 Medición del brillo.

El brillo es una percepción visual como resultado de la evaluación de las superficies. Cuanta más luz directa se refleja, mayor percepción de brillo se obtiene. Un brillómetro mide la reflexión especular. La intensidad de luz reflejada, es captada por encima de un pequeño margen del ángulo de reflexión. La intensidad de la luz reflejada depende del material y del ángulo de iluminación. La Figura 3.23 representa el esquema fundamental de la medición de reflexión especular a diferentes ángulos.

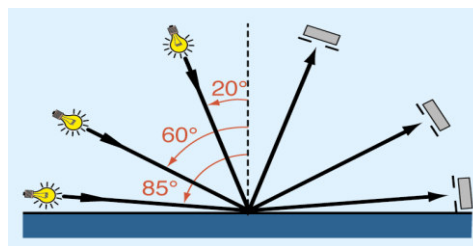


Figura 3.23 Medición de reflexión especular [67].

En los objetos no metálicos (pinturas, plástico), la cantidad de luz reflejada aumenta con el incremento del ángulo de iluminación. El resto de la luz iluminada penetra en el material y es absorbida o ligeramente difundida dependiendo del color. Los metales tienen mucha mayor reflexión y no dependen tanto del ángulo como en los materiales no metálicos (ver la Figura 3.24).

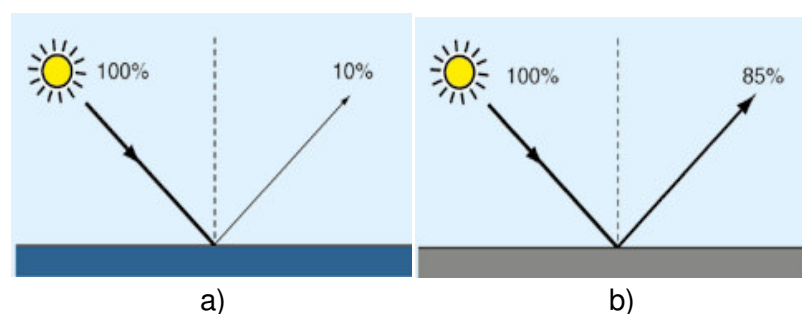


Figura 3.24 Medición de la reflexión especular: a) No metálicos y b) Metálicos [67].

Los resultados de medición del brillómetro, se refieren a la cantidad de luz reflejada en un patrón de calibración de cristal negro con un índice de refracción definido y no a la cantidad de luz incidente. El valor de medición de este patrón es igual a 100 unidades de brillo (calibración) [67].

3.6.2 Ensayo de dureza.

La dureza se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada, o lo que es lo mismo, la resistencia que opone un cuerpo a ser penetrado por otro más duro. En el ensayo de dureza se mide la profundidad o tamaño de huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo que se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es un material, mayor y más profunda será la huella y, consecuentemente, menor dureza. Los ensayos más utilizados para determinar la dureza en materiales poliméricos, so el ensayo Rockwell para plásticos relativamente duros y Shore A o D para plásticos de menor dureza [13].

3.6.3 Ensayos mecánicos

La gran mayoría de los materiales se someten a algún tipo de carga durante su aplicación. Para caracterizar mecánicamente un material se llevan a cabo los llamados ensayos mecánicos. Existen tres tipos de cargas a las que se puede someter a un material, que son: cargas de tracción, de compresión y de cizalla, las cuales se muestran en la Figura 3.25. Las líneas discontinuas representan el material deformado tras aplicarle la carga.

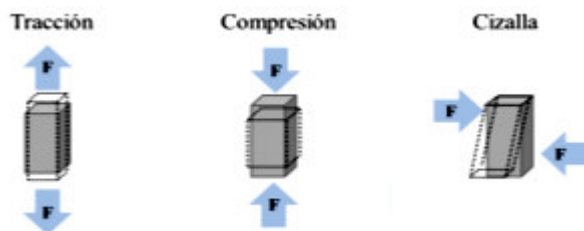


Figura 3.25 Tipos de fuerzas aplicables sobre los materiales.

Antes de describir los ensayos para las espumas poliméricas es necesario conocer los conceptos de tensión y de deformación. Para ello, en la Figura 3.26 se presenta una probeta de longitud L_0 y sección transversal A_0 sometida a una fuerza de compresión uniaxial F .

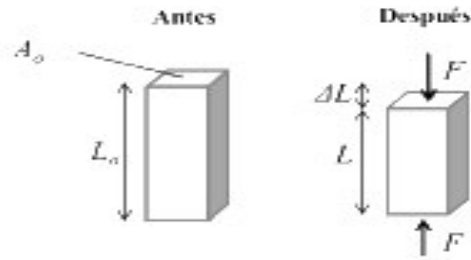


Figura 3.26 Probeta antes y después de someterse a una carga de compresión.

La tensión (σ) que experimenta el material durante el ensayo viene dada por el cociente entre la fuerza (F) aplicada y la sección transversal de la probeta antes del ensayo (A_0):

$$\sigma \left(\frac{N}{m^2} \right) = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

El material, como respuesta a la tensión aplicada, experimenta una deformación (ϵ), la cual se define como el cociente entre el cambio en la longitud de la probeta en la dirección que se aplica la fuerza (ΔL) y su longitud original (L_0), como se muestra en la Ecuación [3.2]. La deformación es adimensional, pero en muchos casos se expresa en porcentaje, respecto a la forma original.

$$\epsilon \left(\frac{\Delta m}{m} \right) = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

Los ensayos mecánicos se llevan a cabo en una máquina de ensayos universales provista de dos útiles, que en función del tipo de ensayo mecánico que se realice se acoplan a mordazas, platos, etc [68]. El equipo suministra una fuerza a la probeta ensayada a partir de la cual se determina la tensión aplicada sobre la misma.

Mediante este ensayo se obtiene el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias (Figura 3.27), a partir del cual se puede extraer información sobre los tramos de deformación elástica (ocurre la deformación elástica o deformación no permanente) y plástica (los átomos son desplazados permanentemente de sus posiciones originales y toman nuevas posiciones), así como algunos parámetros que definen el comportamiento de tracción tales como el módulo elástico, tensión de rotura y el porcentaje de alargamiento a la rotura.

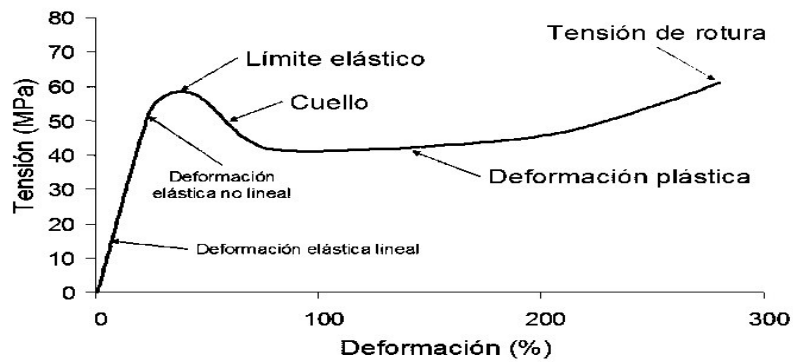


Figura 3.27 Curva de tensión-deformación.

3.6.4. Técnicas Espectrométricas

3.6.4.1 Análisis térmico.

Las técnicas de análisis térmico aportan información sobre los fenómenos y procesos térmicos que tienen lugar en los materiales en general. Así, permiten evaluar las propiedades físicas y químicas de los polímeros cuando se someten a un determinado programa de temperatura [69].

El TGA permite obtener información acerca del proceso de degradación térmica del material. Esta técnica se puede emplear para estudiar la estabilidad térmica de un material, reacciones, cinéticas de degradación, comportamientos en presencia de estabilizantes térmicos, contenido en volátiles, aditivos, humedad, etc. [70].

En general, las termobalanzas son suficientemente sensibles para poder emplear pequeñas cantidades de material y obtener resultados reproducibles y atribuibles a diferentes procesos relacionados con la interacción del material con la temperatura. La muestra se coloca en el plato de la balanza situada en el horno y el detector de temperatura se sitúa lo más cerca posible de la muestra, pero sin estar en contacto con ella. El cambio de peso en la muestra se registra automáticamente en el aparato.

3.6.4.2 Espectrofotometría UV-vis.

Espectroscopia UV-vis es una técnica que indica cuales son las longitudes de onda de las radiaciones electromagnéticas que absorbe la solución estudiada, específicamente en los rangos de la luz visible y ultravioleta. La longitud de onda absorbida puede asociarse a varios fenómenos, siendo de suma importancia el desdoblamiento de orbitales en

complejos, la resonancia de electrones en moléculas de mayor tamaño y la resonancia de plasmones en partículas manométricas [71].

La influencia de la forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas sobre sus respuestas ópticas puede observarse claramente en los espectros UV-visible de nanopartículas de oro con geometría esférica y (aproximadamente) cilíndrica de distintas dimensiones. Los distintos efectos, debemos tener presente que las bandas plasmónicas observadas surgen de la interacción de la luz con los electrones superficiales del metal, tanto en forma bandas plasmónicas de extinción.

3.6.4.3 Fluorescencia de rayos X en energías dispersivas.

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y presenta los resultados en tiempo real, permitiendo decidir la necesidad de muestreo adicional ante resultados analíticos no concluyentes. Logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0,002% (20 ppm).

La técnica EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones [72].

3.6.4.4 Difracción de rayos X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [73].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ec. (3.3)}$$

3.6.5 Técnica Microbiológica.

La actividad antimicrobiana se determina comparando los resultados obtenidos entre las muestras de compuestos reforzados o no y la muestra control, después del cultivo. De esta forma, se obtiene el valor de la actividad antimicrobiana a partir de la siguiente expresión matemática [75]:

$$R = [\text{Log}(B/A) - \text{Log}(C/A)] = [\text{Log} B/C] \quad \text{Ec. (3.4)}$$

Donde:

R = actividad antimicrobiana

A= media aritmética de células bacterianas (unidades formadoras de colonias por mililitro) presentes en la muestra control inmediatamente después de la inoculación.

B= media aritmética de células bacterianas (unidades formadoras de colonias por mililitro) presentes en la muestra control transcurridas 24 horas tras la inoculación.

C= media aritmética de células bacterianas (unidades formadoras de colonias por mililitro) presentes en la muestra tratada transcurridas 24 horas tras la inoculación.

3.7 FORMULACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS LAMINADOS VINÍLICOS

Los compuestos de vinílicos en estudio, reforzados o no, son de tipo plastisoles. A continuación se describe la química de su formulación, sus propiedades y las aplicaciones en las que se emplean.

3.7.1 Química de la formulación [53].

La formulación de los compuestos de vinílicos tipo plastisoles se realiza mediante la mezcla de resinas de emulsión, un plastificante, el estabilizante, y en algunos casos aditivos reológicos.

Las resinas de emulsión empleadas para la formulación son homopolímero de policloruro de vinilo. Los granos de estas resinas son muy finos, aproximadamente 10 μm . Cada grano está constituido por racimos de partículas elementales; su reparto granulométrico y su adherencia influyen en las propiedades reológicas del plastisol. El fino tamaño de las resinas le permite suspenderse en los líquidos como el plastificante y otros aditivos, formando pastas más o menos viscosas a temperatura ambiente. Los plastisoles son relativamente estables con el paso del tiempo, y gelifican mediante calor.

El plastisol incorpora entre 40 y 80 pcr de plastificante. Este aporta principalmente plasticidad y flexibilidad, características que pueden fluctuar con solo ajustar la relación polímero-plastificante. Por otro lado el estabilizante es el aditivo indispensable en cualquier formulación. Los estabilizadores más eficientes para la protección de PVC son los basados en sales de diferentes metales. Estas sales tienen que ser lo suficientemente básicas para neutralizar el efecto del ácido clorhídrico.

Las interacciones que tienen lugar entre el plastificante y la resina son las responsables del comportamiento de gelificación y fusión del plastisol. La gelificación es el proceso en el se produce la absorción del plastificante por las partículas del polímero.

En relación con la temperatura y el tiempo empleado en la etapa de plastificación de los plastisoles depende de la fusión de ciertas partes de. El rango de la temperatura de fusión es de 170°C a 200°C, las partículas de PVC y el plastificante se mezclan completamente, fundiendo juntas para formar un material homogéneo.

2.7.2 Propiedades.

Las propiedades mecánicas de tracción de los laminados de vinílicos (LV) son se describen en la Tabla 3.3 estas propiedades no dependen solamente del tipo de resina utilizada, sino también de las características de los demás componentes.

Es indispensable conocer bien las propiedades de los laminados para obtener un plastisol que, mediante la formulación y la técnica de laminación, responda a las características establecidas para el producto acabado.

Tabla 3.3 Propiedades mecánicas de los LV.

Laminados de PVC	Valor
Tensión de rotura (MPa)	4,72 MPa
Alargamiento a la rotura (%)	256,10%
Módulo de elasticidad (MPa)	6,40 MPa

El cobre como agente bactericida ha sido estudiado últimamente, debido a la habilidad de este metal de aceptar o donar fácilmente sus electrones, esta propiedad permite al cobre alterar las proteínas dentro de las células e inhibir el transporte electrónico en las interacciones de la pared celular [59].

Específicamente, en presencia de agua y oxígeno, el cobre libera iones positivos de cobre y genera radicales hidroxilo, ambos altamente tóxicos. Además, los electrones producidos por las reacciones de oxidación interactúan con las moléculas de agua produciendo otros radicales hidroxilos. Este proceso se muestra en las siguientes reacciones [60].

Reacción de oxidación del cobre en presencia de agua:



Reacción de oxidación del cobre de Cu^+ a Cu^{2+} en presencia de protones hidrógeno:



Reacción de oxidación de cobre de Cu^+ a Cu^{2+} en presencia de agua:



Reacción de formación de radicales hidroxilo en presencia de agua:



Existen diversos mecanismos que explican el efecto tóxico que tienen tanto los iones cúpricos como los radicales hidroxilos sobre los microorganismos. Estos mecanismos, que se pueden observar en la Figura 3.28, se explican a continuación [60,61]:

- Los iones cúpricos se unen a los lípidos y a las proteínas de la membrana celular de las bacterias robando electrones a estas moléculas y, en definitiva, cambian la composición de la membrana. Este cambio crea un desbalance en la entrada y salida de minerales esenciales (sodio, potasio) para el normal funcionamiento de los microorganismos. El metal ingresa por los tramos alterados de la membrana de las bacterias y se fija en los sitios de unión que le confieren su actividad biológica desplazando a los metales que, originalmente, formaban parte de esta estructura.

- Los radicales hidroxilo, formados a partir de la interacción de los electrones producidos en las reacciones de oxidación con el agua, impiden el correcto funcionamiento de las proteínas dentro de las células coartando el transporte electrónico.

- Finalmente, los iones cúpricos al unirse a los ácidos nucleicos provocan desordenes de la estructura helicoidal del ADN, rotura de la cadena de ADN y mutaciones genéticas.

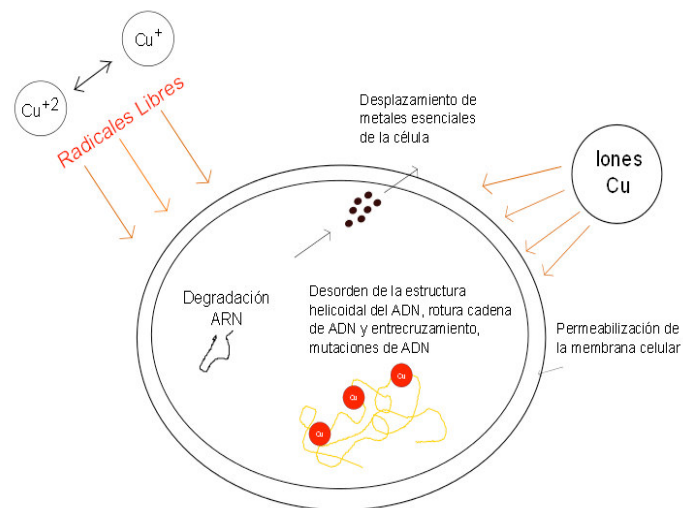


Figura 3.28 Mecanismo de inactivación de una bacteria con cobre [28].

El cobre, en altas concentraciones, es totalmente perjudicial para las bacterias (tales como la *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis* e Influenza A, entre otras) [59].

3.7.3 Aplicación.

Actualmente en el mercado se puede encontrar una amplia variedad de productos de PVC plastificado acorde a requerimientos de la industria y del usuario [13]:

- Películas para envasado de productos medicinales, desde películas monocapas hasta películas con altas barreras y laminados para proteger productos farmacéuticos. Envases para plasma, suero y sangre.
- Films y láminas para el envasado de productos electrónicos que requieren condiciones de protección específica.
- Para recubrimientos utilizados como cuero sintético, etc.

4 MOTIVACIÓN

Dentro del amplio abanico de posibilidades de aplicación que presenta el PVC plastificado, adquieren una importante trascendencia, los acabados superficiales que simulen el cuero, que permiten la sustitución de ésta en muchas aplicaciones aportando las ventajas de un material polimérico termoplástico: facilidad de proceso de conformado, versatilidad de diseño, ligereza que repercuten directamente en el abaratamiento del producto final.

Por ello, se plantea el uso de fibras de cuero como refuerzo del PVC, lo que permite el aprovechamiento de un residuo procedente de un sector industrial tradicional como la marroquinería, lo cual implica cambiar la modalidad de “arrojar” y gastar en su transporte hacia los rellenos sanitarios. Es por eso que surge la motivación por estudiar y determinar la influencia de las concentraciones y el distinto tamaño de fibra, en las propiedades del polímero.

Debido al gran crecimiento que han tenido las infecciones bacterianas en el mundo a nivel intrahospitalario y al aumento en los últimos años de personas con sistemas inmunosuprimidos que son más propensas a este tipo de infecciones, los materiales bactericidas poliméricos de fácil procesamiento se hacen cada día más necesarios. Uno de los materiales más utilizados en el área de sanidad de los últimos tiempos es el cobre, que posee excelentes propiedades antimicrobianas.

El cobre a nivel nanométrico es aún más eficiente en cuanto a la actividad microbacteriana, y el aumento significativo en los resultados biocidas hace que éste material sea aún más conveniente en sus aplicaciones, a pesar de sus altos costos comparado con el cobre macrométrico. Sin embargo, las nanopartículas se aglomeran, perdiendo parte de la ventaja que conlleva el utilizar tamaño de partículas nanométrico. Es por esta razón que surge la motivación de estudiar las formas de obtener laminados de cobre en una matriz de PVC mediante metodologías relativamente sencillas y económicas con el objetivo de disminuir las concentraciones necesarias de cobre en el polímero para obtener las mismas características bactericidas.

5 OBJETIVOS

Objetivo General.

Desarrollar y caracterizar laminados vinílicos reforzados con nanopartículas de cobre y fibras de cuero.

Objetivos Específicos.

- Determinar las condiciones óptimas de plastificación (temperatura y tiempo) y concentración de plastificante, cuantificando el brillo y la dureza de los laminados vinílicos.
- Caracterizar el comportamiento mecánico de los laminados vinílicos con cuero, investigando la influencia de la concentración y el tamaño del refuerzo.
- Evaluar tres metodologías de síntesis (*ex –situ*, *in situ* y dispersión) en función del tamaño y morfología de las partículas de cobre.
- Evaluar las propiedades estructurales por técnicas de caracterización como análisis termogravimétrico, espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos-X y fluorescencia de rayos-X.
- Analizar la actividad antimicrobiana de los laminados vinílicos reforzados y no reforzados frente a las cepas de la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM),

6 HIPÓTESIS

El uso de plastificante como solvente para la síntesis *in-situ* de cobre es viable para la obtención de los laminados vinílico reforzados. Asimismo, la incorporación de fibras de cuero a una concentración y tamaño determinada, no afecta las propiedades mecánicas de los laminados.

7 PARTE EXPERIMENTAL

7.1 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL.

7.1.1 MT1: laminados vinílicos (LV).

Para estudiar la formulación de los laminados vinílicos se seleccionaron previamente algunas de las variables de la formulación y el proceso. El tipo de resina, plastificante y demás aditivos, así como la concentración de estos últimos se seleccionaron conforme a datos bibliográficos [53]. La selección del orden de adición, de los tiempos de mezcla y de los componentes del plastisol se llevó a cabo mediante la realización de ensayos previos.

Una vez fijadas estas variables se realizó un diseño de experimentos de superficie de respuesta con el objetivo de estudiar la influencia de la concentración del plastificante (Cp), temperatura (T) y tiempo de plastificación (tp) sobre las propiedades finales del material, ver Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Variables, niveles de formulación y operación para la MT1.

Variable		Nivel (-)	Nivel (+)
Concentración de plastificante (pcr)	Cp	50	70
Temperatura (°C)	T	180	200
Tiempo (s)	tp	120	180

El nivel inferior de los intervalos de formulación y operación se fijó de manera que para una mínima concentración, temperatura y tiempo de plastificación el compuesto experimentase una plastificación suficiente para su caracterización.

El nivel superior se seleccionó de modo que la plastificación del compuesto no fuese tal que el material se degrade. En la Tabla 7.2 se presenta la matriz del diseño de experimentos establecido para el estudio de la influencia de la concentración del plastificante (Cp), temperatura (T) y tiempo de plastificación (tp) sobre el brillo y la dureza de los laminados vinílicos (LV).

La obtención de la matriz del diseño de experimentos así como el tratamiento estadístico de los datos se llevó a cabo usando el programa MINITAB 17.

Tabla 7.2 Diseño de experimentos para el estudio de la MT1.

Experimento (orden aleatorio)	DOP (pcr) (Cp)	Temperatura (°C) (T)	Tiempo (s) (tp)
8	70	200	180
3	70	180	120
4	50	200	180
5	50	180	180
2	50	180	120
1	70	200	120
7	70	180	180
6	50	200	120

7.1.2 MT2: laminados vinílicos reforzados con RCuero (LVR).

Seleccionado el laminado vinilo óptimo se estudió la formulación de los reforzados con fibras de cuero. En este caso se aplicó un diseño de experimentos compuesto de superficie de respuesta. Se estudió como variable la concentración de refuerzo de cuero con el fin de determinar cuál es la concentración que permite obtener el material con las mejores propiedades mecánicas.

Asimismo, se consideró como variable el tamaño de las fibras de cuero para poder modificar la dispersión del refuerzo y así poder comparar sus propiedades mecánicas para un mismo porcentaje y distintos tamaño de refuerzo incorporados. De este modo, se puede seleccionar el porcentaje óptimo y determinar la mejora obtenida en las propiedades mecánicas con la incorporación de los refuerzos respecto al compuesto vinílico sin reforzar. Por lo tanto, las variables estudiadas para los laminados vinílicos reforzados con cuero (LVR) fueron la concentración de cuero (C_c) y el tamaño de la fibra de cuero (d).

En la Tabla 7.3 se presentan los niveles de las variables de operación estudiadas en la formulación de los laminados reforzados. El nivel superior del intervalo de estudio de la concentración del refuerzo se estableció en 20%, valor que da lugar a un porcentaje de refuerzo máximo, ya que por encima del 20 % la mezcla entre la resina y el refuerzo no es homogénea y se forman agregados de refuerzo. Los niveles del tamaño de refuerzo se seleccionaron según el criterio de dispersión del refuerzo en la resina.

Tabla 7.3 Variables y niveles de operación empleado en la MT2.

Variables		Nivel (-)	Nivel (+)
Refuerzo (pcr)	Cc	5	20
Tamaño (um)	d	150	420

En la Tabla 7.4 se presenta la matriz del diseño de experimentos establecida para la MT2. Las respuestas o variables dependientes estudiadas fueron tensión de rotura, R (MPa), alargamiento a la rotura, A (%) y módulo de elasticidad, E (MPa) de los laminados.

Tabla 7.4 Diseño de experimentos para la MT2.

Experimento (orden aleatorio)	Cuero (pcr) (Cc)	Tamaño (um) (d)
3	10	150
9	12,5	180
5	15	150
2	5	150
4	5	420
8	15	420
6	20	420
1	10	420
7	20	150

En este caso también se empleó el programa Minitab 17 para la obtención de la matriz de los diseños de experimentos compuestos tipo de superficie de respuesta para llevar a cabo el tratamiento estadístico de los datos.

Una vez estudiada la formulación de los laminados reforzados cuero, se seleccionó el material considerado óptimo. Es decir, aquel que presentó las mejores propiedades mecánicas para su aplicación como cuero sintético.

7.1.3 MT3, MT4 y MT5: laminados vinílicos reforzados con cobre.

MT3 consistió en la síntesis *ex-situ* de nanocompuestos, mediante la síntesis previa de las NPsCu por el método de poliol-microondas, desarrollada en trabajos anteriores [81] realizados en el *Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos materiales*. Las NPsCu se incorporaron en el plastificante durante la preparación del plastisol y se evaluaron mediante espectrofotometría UV-Vis y microscopía electrónica de barrido.

MT4 consistió en la síntesis *in-situ* de las NPsCu_2O y NPsCu en el plastificante durante la preparación del plastisol. La reacción de síntesis de las nanopartículas requirió de acetato de cobre como precursor, ácido ascórbico como reductor y polivinilpirrolidona como surfactante. Se evaluó la estabilidad térmica de los compuestos y se caracterizó el cobre obtenido por espectrofotometría UV-Vis y difracción de rayos X.

Finalmente MT5 consistió en la “dispersión de Cu” en el plastificante durante la preparación del plastisol y la mezcla con RCuero. Se evaluó la actividad antimicrobiana de los materiales frente a las cepas de la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM).

En la Figura 7.1 se presenta un esquema del planeamiento experimental llevado a cabo en el presente trabajo de investigación.

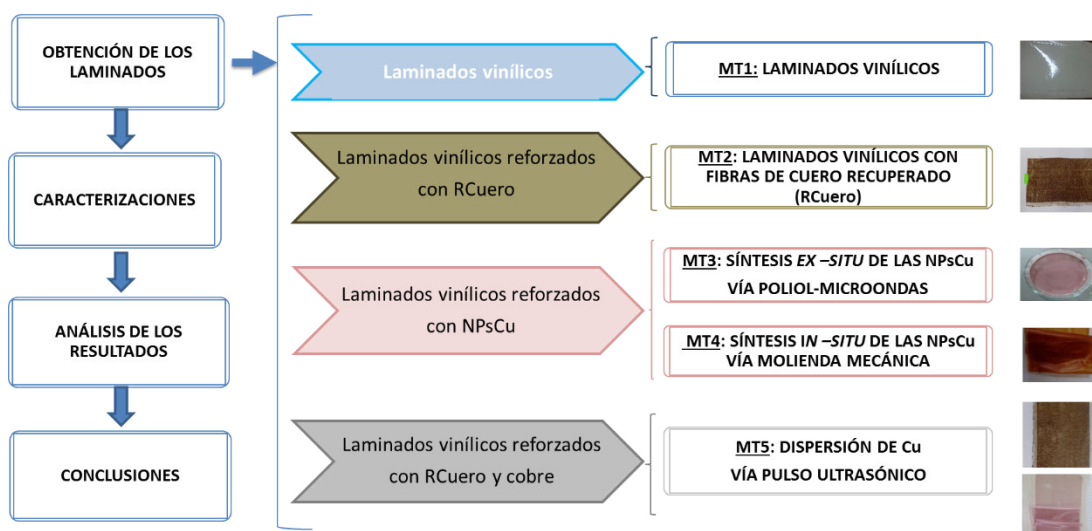


Figura 7.1 Esquema del planeamiento experimental.

7.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El objetivo de un diseño de experimentos es estudiar el efecto de una variable o conjunto de variables experimentales (factores) sobre una variable de interés (respuesta), para de este modo sacar conclusiones válidas y objetivas sobre el comportamiento de un determinado sistema. Para obtener deducciones significativas de los datos se requiere un enfoque estadístico del diseño de experimentos aplicado. Por lo tanto, en cualquier problema a analizar existirán dos aspectos fundamentales a tener en cuenta: el diseño de experimentos y el análisis estadístico [76-77].

Los diseños factoriales a dos niveles (+ y -) designados como 2^k , donde k es el número de factores estudiados, requieren un número relativamente bajo de experimentos y son los más eficientes para estudiar los efectos producidos por dos o más factores, definiéndose efecto de un factor al cambio producido en la respuesta como consecuencia del cambio en el nivel del factor. Sin embargo, el diseño factorial a dos niveles presenta un inconveniente y es que supone la linealidad de los efectos de los factores o, lo que es lo mismo, la ausencia de curvatura, por lo que no es útil cuando el sistema no es lineal. En este caso, el diseño debe ser ampliado dando lugar a los denominados diseños compuestos [78].

Los diseños de experimentos compuestos son los que generalmente se emplean cuando se aplica la metodología de superficie de respuesta, la cual permite examinar la relación entre una respuesta y un conjunto de variables o factores experimentales cuantitativos. Estos métodos se emplean a menudo después de haber identificado “algunos factores vitales controlables” y se desea encontrar la configuración de factores que optimizan la respuesta. Los diseños de este tipo suelen ser elegidos cuando se sospecha curvatura de la superficie de respuesta. Una vez seleccionado el diseño para estudiar un sistema y obtenidos los resultados experimentales se lleva a cabo el tratamiento estadístico de los datos mediante un análisis de varianza. Este método de análisis estadístico fue desarrollado para descomponer la variabilidad de un experimento en componentes independientes que puedan asignarse a causas distintas. Así, mediante la comparación

entre la varianza de los datos obtenidos experimentalmente y la producida por el propio error experimental (varianza residual) se podrá determinar si el resultado obtenido se debe o no al azar [79]. Para realizar el análisis de varianza, en primer lugar, se deben determinar los efectos de los factores estudiados y de sus interacciones. Para ello, es necesario determinar primero sus respectivos contrastes:

$$\text{Contraste}_{AB\dots K} = (a \pm 1) (b \pm 1) \dots (k \pm 1) \quad \text{Ec. (7.1)}$$

Así, los efectos de los factores y de sus interacciones se podrán calcular con:

$$AB\dots K = 2^{1-K} (\text{Contraste}_{AB\dots}) \quad \text{Ec. (7.2)}$$

Determinados los efectos, se debe valorar si éstos son significativos y, por lo tanto, si deben o no despreciarse. Para ello, se calcula el estadístico F para cada uno de los efectos y se compara con el valor teórico que debe presentar la distribución de Fisher (F) para los grados de libertad de los efectos y un nivel de significación dado (intervalo de confianza). Para considerar que un efecto es significativo, la F determinada para el efecto debe ser superior al valor teórico de la distribución. El valor de F para cada uno de los efectos se determina con:

$$F = \frac{MS_{efecto}}{MS_{error}} \quad \text{Ec. (7.3)}$$

Donde MS_{efecto} y MS_{error} , corresponden a la media de cuadrados para cada efecto y para el error cuadrático medio, respectivamente, y pueden determinarse mediante las ecuaciones (7.4) y (7.5), respectivamente:

$$MS_{efecto} = \frac{SS_{efecto}}{g.l_{efecto}} \quad \text{Ec. (7.4)}$$

$$MS_{error} = \frac{SS_{error}}{g.l_{error}} \quad \text{Ec. (7.5)}$$

Donde SS_{efecto} y $g.l_{efecto}$ y SS_{error} y $g.l_{error}$ corresponden a la suma de cuadrados y los grados de libertad para el efecto y el error, respectivamente.

Una vez se ha determinado qué efectos son significativos se lleva a cabo el ajuste de los resultados experimentales obtenidos a un modelo matemático. Para obtener una superficie de respuesta, los resultados se deben ajustar a un modelo polinómico [80].

En el caso de estudiarse dos factores, el modelo polinómico vendría dado por la siguiente expresión:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad \text{Ec. (7.6)}$$

Donde y es la respuesta observada, X_1 y X_2 son los factores y b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} , b_{11} y b_{22} son los coeficientes de regresión, que se determinan por regresión múltiple de los datos experimentales empleando el método de mínimos cuadrados.

Para establecer la bondad del ajuste al modelo obtenido se determina su coeficiente de correlación, R^2 , ecuación (7.7). Cuanto más próximo sea el valor de este coeficiente a la unidad, mejor será el ajuste de los datos al modelo obtenido.

$$R^2 = \frac{SC_{regresión}}{SC_{total}} \quad \text{Ec. (7.7)}$$

Donde $SC_{regresión}$ es a la suma de cuadrados de la regresión y SC_{total} es la suma de cuadrados total, es decir, la suma de cuadrados de la regresión más la suma de cuadrados residual. Asimismo, es posible determinar si el ajuste del modelo es bueno mediante la representación de los valores predichos por éste frente a los valores observados experimentalmente. Así, la diagonal de dicha gráfica representa la coincidencia de los valores predichos por el modelo y los valores observados experimentalmente, es decir, $R^2 = 1$ (error cero). Por lo tanto, cuanto más próximos estén los puntos representados a esta diagonal mejor será el ajuste del modelo. Una vez determinados los modelos para las variables estudiadas se pueden obtener las correspondientes superficies de respuesta. Éstas representan gráficamente en tres dimensiones los valores de la respuesta predicha por el modelo frente a dos variables independientes. En caso de que se estudien tres o más factores, se deben fijar tantos factores como sean necesarios para que la respuesta venga dada en función de dos variables. La proyección en dos dimensiones de la superficie de respuesta se denomina mapa de contorno

7.3 MATERIALES Y REACTIVOS

La formulación de los laminados vinílicos, se llevó a cabo mediante la mezcla de una resina de PVC, un plastificante, un estabilizador y un agente reológico. En el caso de los laminados vinílicos reforzados se incorporaron RCuero y cobre.

La resina empleada en la formulación de los LV (MT1), fue Ecolvin G-68, un homopolimero de PVC con valor K medio de 68, obtenida por polimerización en emulsión y fue suministrada por la empresa *Mexichem Resinas Colombia S.A.S.* El valor K es una forma práctica de presentar la viscosidad inherente de la resina. Las especificaciones de la misma se recogen en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5 Especificaciones de la resina Ecolvin G-68.

Propiedades	Norma	G-68
Valor K	P-HOM 03-20	68 ± 1
Viscosidad Brookfield, 20 rpm, poises	P-HOM 03-02	50 máx. (baja)
Comportamiento reológico		Lig. dilatante
Estabilidad en la viscosidad		Muy buena

El plastificante empleado para la preparación del plastisol fue CIAQUIFLEX PEH 103 (Di-octil- ftalato ó DOP), suministrada por la empresa *Compañía Química S.A.* En la Tabla 7.6 se recogen las especificaciones asociadas al plastificante.

Tabla 7.6 Especificaciones del plastificante DOP.

Característica	Control	Valor
Aspecto	Visual	Líquido limpio
Índice de refracción	a 25°C	1,4845-1,4856
Temperatura de fusión		-50 °C
Temperatura de ebullición		386 °C
Viscosidad		81,4 cP

Como estabilizante para la resina de PVC se empleó el compuesto orgánico de Ba-Cd-Zn (LX-410). Este fue suministrado por la empresa *Compañía Química S.A* y sus especificaciones se representan en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7 Especificaciones del estabilizante LX-410.

Característica	Control	Valor
Aspecto	Visual	Líquido amarillento
Índice de refracción	a 25°C	1,449-1,459
Densidad	a 25°C	1,062-1,072 g/cm ³
Viscosidad	a 25°C	250-350 cP
Estabilidad térmica		Muy buena

El agente reológico empleado en la formulación del plastisol fue el Disperplast 163, suministrada por la empresa BYK Alemana. En la Tabla 7.8 se reportan sus características más relevantes.

Tabla 7.8 Especificaciones del Disperplast 163.

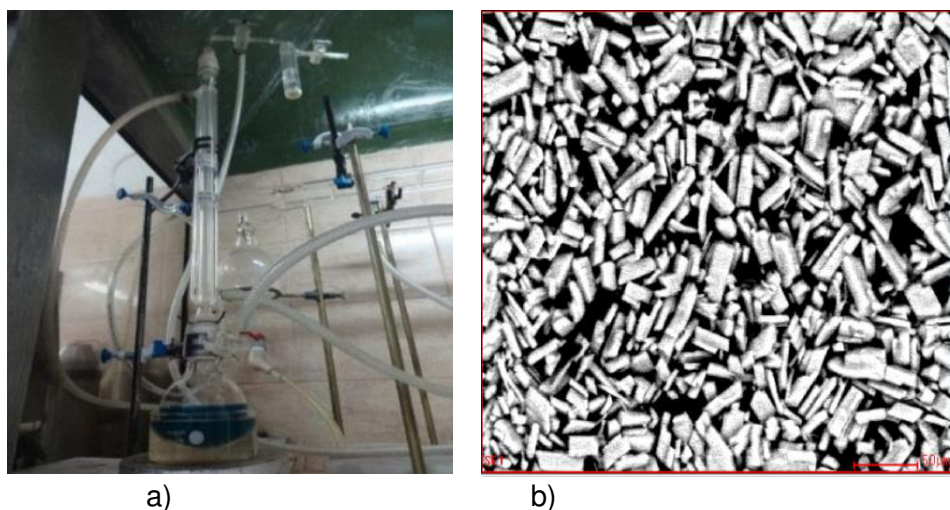
Característica	Control	Valor
Aspecto	Visual	Líquido amarillento
Índice de refracción	a 25°C	1,449-1,459
Densidad	a 25°C	1,062-1,072 g/cm ³
Viscosidad	a 25°C	250-350 cP
Estabilidad térmica		Muy buena

El RCuero incorporado en la formulación (MT2), procedía de una marroquinería y fue suministrado por la empresa *Aglomerados de cuero S.A.* Este se encontraba en forma de fibras de diferentes tamaños por lo que se ha realizado un tamizado inicial detallado en la sección 7.4.2.1). En la Figura 7.2 se muestra una fotografía obtenida de las fibras de cuero empleado en la formulación de los laminados reforzados.



Figura 7.2 Fibras de cuero usado como materia prima.

Para la reducción química del cobre se ha empleado el acetato de cobre anhidro, sintetizado en el *Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales* [ver anexo 2]. En la Figura 7.3 se presenta una fotografía de acetato de cobre y una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de las partículas de acetato de cobre (CuAc_2).



a)
Figura 7.3 a) CuAc_2 sintetizado en LQCNM, b) Imagen SEM de los cristales de CuAc_2 .

Asimismo se ha empleado como agente reductor el ácido ascórbico (*Merck Millipore* de grado Q.P). Como agente surfactante y antiaglomerante de las partículas de cobre se ha empleado la polivinilpirrolidona (*Sigma Aldrich*), de peso molecular igual a 10000 Dalton.

Finalmente se utilizó en la formulación partículas de cobre (*Merck Millipore*), con tamaño promedio menor a $63 \mu\text{m}$.

7.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de los laminados vinílicos, se llevó a cabo mediante la mezcla de las materias primas descritas en la sección 7.3. En la Tabla 7.9 se recogen las proporciones y las cantidades empleadas en las diferentes formulaciones dependiendo del método empleado.

Tabla 7.9 Componentes empleados en la formulación de los LV.

	Componente	Proporción (pcr)
MT1	Ecolvin G-68	100
	DOP	50-70
	LX-410	2,5
	Disperplast 163	2,0
MT2	RCuero	5-20
MT3 y MT4	Etilenglicol	
	Acetato de cobre	0,03
	Polivinilpirrolidona	
	Ácido ascórbico	
MT5	Cobre	0,5 -3
	RCuero	12,5

7.4.1 MT1: laminados vinílicos.

7.4.1.1 Preparación

Los diferentes componentes se pesan en una balanza analítica Ohaus-Pionner, con sensibilidad de 0,1 mg y capacidad máxima de 120 g. Para realizar el pesaje de las materias primas líquidas, se ha utilizado un vaso precipitado de 100 mL, tarando a cero la balanza antes de introducir cada componente de la formulación. La resina y el resto de componentes se pesaron por separado cada uno.

Para la obtención del plastisol se emplea un reactor de vidrio de capacidad máxima de 500 mL (Figura 7.4) se agrega los componentes líquidos con la mitad de la resina y se mezclan con agitación mecánica a 300 rpm durante 3 minutos a temperatura ambiente. Luego se adiciona el resto de resina y se mezcla a la misma velocidad durante 2 minutos y posteriormente se eleva la velocidad a 500 rpm durante 5 minutos.

Concluido el proceso de mezclado, se sigue a continuación con el desairado del plastisol; se incorpora la manguera conectada a una línea schlenk con la cual se hace vacío. El tiempo de desairado se estableció en aproximadamente entre 20-30 minutos.



Figura 7.4 Reactor de síntesis diseñado en el LQCNM.

Posteriormente, el plastisol se aplicó sobre un papel de transferencia, usando un dado de aplicación de 15 milí pulgadas y se introdujo en una estufa donde el material plastifica a un rango de temperatura de 180°C - 200°C con un tiempo de residencia entre 120 y 180 segundos minutos en una estufa. La estufa utilizada es una *Memmert Alemán*, con temperatura máxima de 300 °C y capacidad máxima de 32 L.

7.4.1.2 Medición del brillo

El brillo de los laminados vinílicos se seleccionó como respuesta para el estudio de la formulación de los plastisoles sin reforzar. La medición del brillo se llevó a cabo con un medidor de Brillo Micro Gloss 60°C marca BYK (Figura 7.5) sobre las láminas de PVC. Se anota el valor en unidades de brillo (UB), que indica el medidor de brillo, que no es más que el promedio de tres lecturas de diferentes zonas del material.



Figura 7.5 Medidor de brillo Gloss 60°C.

7.4.1.3 Medición de la dureza

La medida de la dureza ha sido seleccionada para el estudio de la formulación de los plastisoles sin reforzar. La realización del ensayo de dureza se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 2240. Para la realización de este ensayo se ha utilizado un durómetro, modelo Shore A marca Swyz (Figura 7.6) para muestras blandas y elastoméricas. Para la obtención de las probetas se han plastificado los plastisoles en moldes de 3 mm de espesor.



Figura 7.6 Durómetro Shore A Swyz.

7.4.2 MT2: laminados vinílicos con RCuero.

7.4.2.1 Preparación

Como se indicó en la sección 7.3 las fibras de cuero utilizados como materia prima son de diferente tamaño. Por lo tanto, es necesario realizar un tamizado de todo el cuero disponible.

Para el tamizado se utilizó una maquina mecánica, con tamices estandarizados según la norma ASTM E-11. La serie de tamices fueron: 425 μm (Malla #20), 250 μm (Malla #40), 180 μm (Malla #60), 150 μm (Malla #80), 125 μm (Malla #100) y 42 μm (Malla #120).

Se pesó 150 g de cuero y se adicono en el primer tamiz de Malla #20. El tiempo del tamizado fue de 30 minutos. Durante el tamizado, el cuero retenido en cada tamiz es más grande que la luz de malla de dicho tamiz. Por lo tanto, al hablar de fibras de 150 μm , se trata de la partícula comprendida entre 150 y 180 μm .

Las fibras de cuero con tamaños de 125 μm y 42 μm se desecharon debido a la poca cantidad de las mismas, ver Tabla 7.10. Las partículas de 425 μm también se desecharon ya que aumentan la aglomeración en el material laminado. La distribución de los pesos del RCuero remanente en cada tamiz se grafica en la Figura 7.7.

Tabla 7.10 Cantidad de RCuero remanente en cada tamiz.

# Malla	Peso (g)	Porcentaje (%)
20	20	13,3
40	62	41,3
60	35	23,3
80	20	13,3
100	9	6,0
120	3,7	2,5
>120	0,3	0,2
	150	100

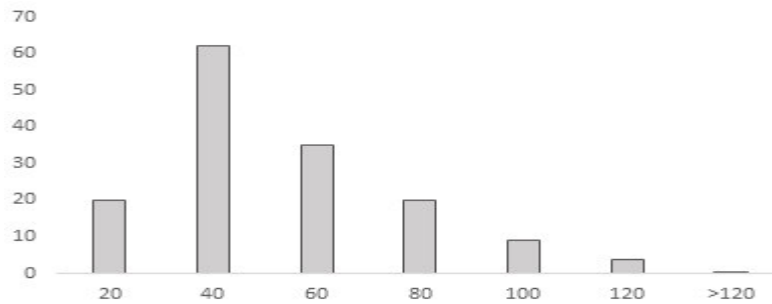


Figura 7.7 Distribución del peso de RCuero remanente en cada tamiz.

Se utilizó tres tamaños de fibras de cuero diferentes; 250 μm , 180 μm , 150 μm adicionados a una concentración de 5, 10, 15 y 20 pcr en la formulación de los laminados vinílicos reforzados.

Para el secado se colocó el cuero en placas Petri y se introdujo en la estufa, durante 4 horas a una temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

En el caso de los laminados vinílicos reforzados con cuero (MT2) el procedimiento seguido fue en el mismo mezclador, pero se llevó a cabo una etapa posterior de mezcla del plastisol con el RCuero, a una velocidad de 700 rpm durante 10 minutos, ya que a menores velocidades de agitación y tiempos de mezcla se formaban aglomeraciones del refuerzo en el material. El espesor de la aplicación fue de 10 milí pulgadas y la plastificación se realizó a 200°C con un tiempo de plastificación de 150 segundos.

7.4.2.2 Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos de tracción han sido seleccionados para el estudio de la formulación de los laminados vinílicos reforzados con cuero (LVR). Mediante estos ensayos se obtienen algunos parámetros que definen el comportamiento de tracción de los laminados, tales como el módulo elástico (E), la tensión de rotura (R) y el porcentaje de alargamiento a la rotura (A).

La realización de los ensayos mecánicos de tracción se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D638-10. Los ensayos se realizaron en una máquina Alemana de ensayo Universal Zwick/Roell Z050 (Figura 7.8) del *Laboratorio de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú*.

Las dimensiones de las probetas empleadas para la realización de los ensayos mecánicos fueron según indica la norma ASTM 638-a. La probeta seleccionada es de tipo IV, utilizada para compuestos flexibles. Las probetas se introdujeron entre las mordazas y se aplicó una carga uniforme sobre las mismas a una velocidad de 20 mm/min a lo largo de todo el ensayo.



Figura 7.8 Máquina de ensayo Universal Zwick/Roell Z050.

7.4.3 MT3: Síntesis *ex-situ* de las NPsCu.

Las NPsCu fueron previamente sintetizadas vía poliol microondas [81]. Se disolvió 0,3036 g de AA en 15 mL de EG y 0,554 g de PVP en 15 mL de EG. Ambas soluciones se mezclaron a una velocidad de 500 rpm por un periodo aproximado de 15 minutos. El calentamiento de la solución fue a reflujo constante en un equipo microondas adaptado para síntesis química (Figura 7.9). Después de 3 minutos de iniciado el calentamiento se adiciona una solución de 0,1005 g de CuAc_2 en 20 mL de EG. La reacción finaliza después de 20 minutos de calentamiento.



Figura 7.9 Microondas adaptado para síntesis química del LQCNM.

Las NPsCu en solución se centrifugaron a 10 000 rpm en una centrifuga de alta velocidad, luego se lava con acetona y se obtiene un polvo rojizo. Las nanopartículas obtenidas se dispersaron en el plastificante DOP, en un sonicador de punta ultrasónica durante 15 minutos al 30% modo pulso y 600 KW. Debido a la inestabilidad de las nanopartículas, éstas tienden a oxidarse. Para ello se le adicionó la misma proporción de AA y PVP para retardar su oxidación. Luego se incorporó la resina de PVC con el estabilizante y se mezcló en el agitador mecánico durante 10 minutos, a una velocidad de 700 rpm. El espesor de la aplicación fue de 10 milí pulgadas y la plastificación se realizó en a una temperatura de 180°C con un tiempo de plastificación de 150 segundos en la estufa.

7.4.4 MT4: Síntesis *in-situ* de NPsCu y NPsCu₂O.

Se mezclan por separado 0,2 g de CuAc₂ en 10 g de DOP y 1,55 g de PVP con 0,48 g de AA en 20 g de DOP, 2 horas cada mezcla. Luego ambas soluciones se mezclaron por 9 horas. Ambas mezclas se disolvieron por molienda, usando perlas de óxido de zirconio (ZrO₂) con agitación violenta provocada por el movimiento de un agitador giroscópico de la Corporación MARA S.A (Figura 7.10, b).

Luego se filtró las perlas y el exceso de reactivos que no han reaccionado. A la solución obtenida se le adicionó la resina de PVC y el estabilizante para formar el plastisol reforzado con cobre. Dependiendo del tiempo de envejecimiento que tenga el plastisol reforzado se continuó con la etapa de la plastificación.

El espesor de la aplicación fue de 10 mili pulgadas, y se plastificó a una temperatura de 180°C con un tiempo de residencia de 150 segundos en la estufa.

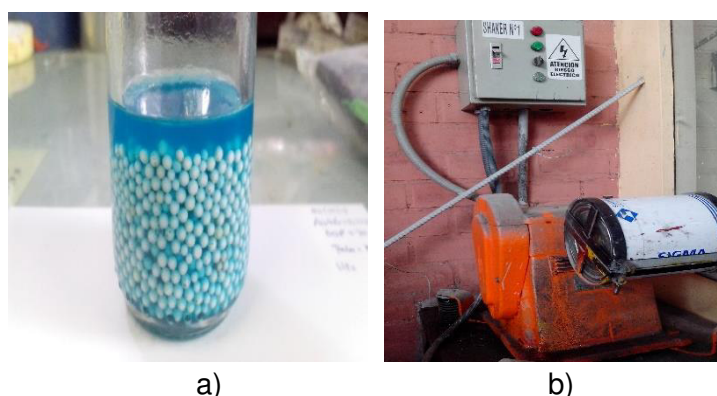


Figura 7.10 a) Solución de CuAc₂ y perlas de ZrO₂.
b) Agitador giroscópico para molienda mecánica.

7.4.5 MT5: Dispersión de Cu y RCuero.

En el caso de plastisoles reforzados con cobre particulado (60 μm), se realiza una etapa previa de mezcla de los componentes líquidos con el cobre en el Sonicador de cañón por 15 minutos al 30% de pulso y 600 KW. Luego se sigue con el procedimiento descrito en 7.3.2 que incorpora RCuero en la formulación mediante la MT2.

Cepas bacteriana.- La Gram (-) *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) fue utilizado en el estudio, proporcionado por el LQCNM. Los cultivos se realizaron en Tripticasa de Soya

en Caldo (TSB), Tripticasa de Soya en Agar (TSA) y agar nutritivo; ejecutada en la *Unidad de Microbiología de Servicios Analíticos Generales (SAG)*.

Esterilización de los compósitos termoplásticos.- El material empleado para las pruebas se prepararon de la siguiente forma: las láminas vinílicas plastificadas reforzadas se cortaron en áreas cuadradas con un peso de 0,5 g y 1,0 g. Se desinfectaron por inmersión en alcohol de 70° por 30 segundos y se escurrió el excedente en papel estéril, y la esterilización se llevó a cabo por irradiación con luz UV (10 minutos por cada lado del material).

Preparación de la suspensión bacteriana.- El cultivo puro de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) contenido en la presentación comercial de Kwik-stik™ Plus se inoculó rodando suavemente el hisopo sobre la tercera parte de la superficie de medio sólido agar nutritivo. Usando un asa estéril se estrió el sembrado en toda la placa para facilitar el aislamiento de las colonias. La placa con el cultivo primario fue inmediatamente incubada a 35°C por 24 horas.

Para la preparación de la suspensión bacteriana, pocas colonias fueron transferidas a medio de cultivo líquido TSB e incubadas a 35°C por 18 horas. Se preparó una suspensión de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) a una concentración de 0,5 de Mc Farland. Se tomó 10 mL de la suspensión y se diluyó en 90 mL de una disolución buffer ($MgCl_2$ y K_2PO_4) que corresponde a dilución 1/10. A partir de esta solución se inoculó 1 mL con 3,105 UFC/mL a cada frasco conteniendo 50 mL de caldo tripticasa de soya y se agregó el tipo de compósitos termoplásticos correspondiente.

Prueba antibacteriana.- La capacidad antibacteriana de los nanocompuestos con partículas de cobre fue ensayado contra la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) según el método estándar ASTM E2149 (2010) modificado, para determinar la actividad antimicrobial de inmobilizados agentes metálicos bajo condiciones de dinámico contacto. La cepa bacteriana fue cultivada en caldo TSB por 18 horas a 35°C. El cultivo resultante fue transferido a un medio estéril y estandarizado en 0,5105 UFC/mL el cual emplea una densidad óptica a 600 nm. Luego 1 mL de este medio se inoculó a frascos con 50 mL de

TSB con los materiales evaluados e incubados a 37°C a 120 rpm por 1 y 2 horas. Las pruebas fueron desarrolladas por duplicado.

Recuento de microorganismos.- El número de microorganismos viables se determinó por el Método Estándar 9215B (1995). Mezclando 1 mL de cultivo convenientemente diluido de las muestras evaluadas en medio agar nutritivo g/L (5,0 g peptona de carne, 3,0 g extracto de levadura, 12 g de agar, 1000 mL de agua destilada, pH 7,2) e incubadas por 48 a 72 horas a 35°C.

7.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

7.5.1 Análisis termogravimétrico

Se estudió la estabilidad térmica de los laminados reforzados mediante la realización del análisis termogravimétrico. Para ello, se introdujeron 0,1 mg de muestra en crisoles de aluminio estándar de 70 μm . Las condiciones de operación para la realización de dichos ensayos fue a una velocidad de calentamiento de $5,0^\circ\text{C}/\text{min}$ en un intervalo de $50 - 600^\circ\text{C}$.

Los ensayos fueron realizados en un analizador termogravimétrico del *Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT), Universidade Federal Fluminense, Brasil*. (Figura 7.11). Los parámetros estudiados para analizar la estabilidad térmica de los plastisoles fueron la T5%, T10% y el residuo a 600°C .



Figura 7.11 Analizador termogravimétrico.

7.5.2 Espectrofotometría UV-vis

La espectrofotometría UV-vis ha sido seleccionada para el estudio de la absorción de las diferentes soluciones de cobre obtenidas de las formulaciones de los laminados reforzados con cobre. Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro Genesys UV-vis S10 de doble haz (Figura 7.12), usando una fuente de luz lámpara flash de xenón UV-vis con un rango de 190 a 1100nm, del *Laboratorio de Química Cuántica y Nuevos Materiales de la Facultad de Química*. Las lecturas se realizaron en cubetas de polipropileno de 2,0 mL en el rango de 300-800nm.



Figura 7.12 Espectrofotómetro Genesys UV-vis S10.

7.5.3 Fluorescencia de rayos X de energías dispersivas

La técnica Fluorescencia de rayos X de energías dispersivas (EDXRF), utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía [72].

El equipo utilizado es un espectrofotómetro FRX-Mini -X con un detector 123 SDD de energía dispersiva (ver Figura 7.13).



Figura 7.13 Espectrofotómetro FRX-Mini-X.

7.5.4 Difracción de rayos X

Para el estudiar la composición de la fase de cobre obtenido de las formulaciones de los laminados vinílico reforzados, se determinó los patrones de difracción de rayos X. También se evaluó la estabilidad (durante un mes) del cobre en los laminados.

El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X (DRX) D8-Focus marca Bruker, operado a 40 kV, 40 mA. Geometría Θ - 2Θ y radiación Cu ($K\alpha$), con detector de centelleo (Figura 7.14) del *Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Física*. Las medidas de las probetas fueron de 5 X 5 cm con un espesor de 10 milipulgadas.

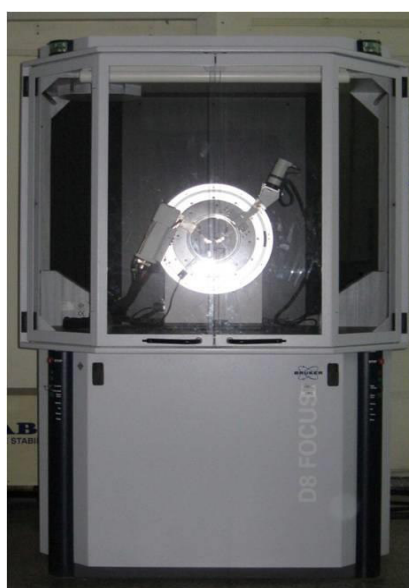


Figura 7.14 Difractómetro de Rayos X D8-Focus.

7.5.5 Análisis Microbiológico

La determinación de la actividad antimicrobiana de inmovilizados agentes antimicrobianos bajo condiciones de contacto dinámico de los laminados de PVC-Cu se realizó bajo la norma ASTM E2149 con *Escherichia coli* (ATCC*25922TM), el método se detalla en el anexo 1. Las dimensiones de las probetas fueron de 5 x 5cm y el ensayo microbiológico se realizó en el *Laboratorio de Servicio de Análisis Generales (SAG)*.

8 RESULTADOS

8.1 MT1: LAMINADOS VINÍLICOS (LV).

En la Tabla 8.1 se muestran los resultados obtenidos para dos respuestas del diseño de experimentos aplicado al estudio de la MT1. El brillo y la dureza, al tratarse de respuestas cuantitativas se aplican la metodología de superficie de respuesta que se detalló en la sección 7.2.

Para cada una de estas respuestas se plantea un modelo cuadrático, debido a que el empleo de modelos lineales no es suficiente para ajustar de forma adecuada los resultados experimentales.

Tabla 8.1 Brillo y dureza obtenidos para LV.

Experimento	Brillo (UB)	Dureza (°)
1	72	70
2	57	67
3	82	83
4	78	80
5	64	79
6	67	69
7	70	69
8	65	80

Ambas respuestas Brillo y dureza se estudiaron por presentar una relación directa e indirecta respectivamente con la plastificación de los plastisoles. Existen 6 etapas durante la gelificación [53], que se describen a continuación:

En la primera etapa las moléculas de plastificante penetran rápidamente en los poros de la resina de forma irreversible.

En la segunda etapa tiene lugar un periodo de inducción en el que el plastificante se ancla lentamente en la superficie de la resina.

En la tercera etapa se produce la adsorción del plastificante. Durante esta etapa las partículas de resina se hinchan lentamente aunque el volumen total del plastisol disminuye ligeramente, se trata de un proceso de difusión con baja energía de activación.

Durante la cuarta etapa, tienen lugar grandes cambios y se produce con alta energía de activación. En esta etapa el plastificante, que inicialmente se encuentra formando clusters entre segmentos del polímero, penetra en los segmentos de moléculas de

polímero. Los granos de PVC pierden su identidad y el plastisol aparece como un material fundido completamente homogéneo. Cuando el plastisol alcanza este punto, es capaz de desarrollar sus propiedades físicas por completo.

Durante la quinta etapa, con el progreso del calentamiento, el material se comporta como un fluido fundido.

Durante el enfriamiento (etapa 6), el polímero se endurece debido a que se produce la cristalización de ciertas partes del polímero o a que se establecen una serie de fuerzas débiles de Van der Waals y puentes de hidrógeno entre segmentos del polímero, bien directamente, o bien a través del plastificante.

Las dos primeras etapas suelen ocurrir a temperatura ambiente tras la preparación de la pasta (envejecimiento). La tercera etapa ocurre a temperatura ambiente o no, dependiendo de la capacidad solvatante del plastificante. La cuarta etapa, de mayor energía de activación se produce necesariamente mediante calentamiento. La cristalización de pequeños cristales de PVC y formación de enlaces de carácter débil que tiene lugar durante la etapa de enfriamiento provoca un endurecimiento del material. Este endurecimiento se prolonga durante horas e incluso días.

Como resultado de una plastificación completa, el laminado vinílico presenta un valor de brillo mayor, el cual refleja mayor la luz y un menor valor de dureza debido a que el laminado es más blando.

8.1.1 Medida del Brillo.

En la Tabla 8.2 se presentan los efectos principales de los factores estudiados, es decir, la concentración del plastificante (Cp), temperatura (T) y tiempo de plastificación (tp) y los efectos de sus interacciones sobre el brillo de los LV.

Los valores de la Tabla 8.2 se obtienen a partir de un tratamiento estadístico de los datos de brillo de la Tabla 7.1 mediante un análisis de varianza detallada en la sección 7.2 empleando el programa Minitab 17.

Tabla 8.2 Efectos de los factores principales sobre el brillo de los LV.

Efecto	Valor	±	Error
Cp	-2,88		1,38
T	2,13		1,38
Tp	6,13		1,38
CpT	0,88		1,38
Cptp	-1,62		1,38
Ttp	-0,63		1,38
Media	69,38		1,38

Se realizó un análisis de varianza con un intervalo de confianza del 95 % para el brillo con unos grados de libertad de 1. El valor teórico de la distribución de Fisher (F) sería 0,67; por debajo de este valor, los efectos no serán significativos. Así, se determinó que el efecto de la interacción CpT y Ttp no eran significativos para esta respuesta. Cuanto mayor sea la probabilidad, P, es más probable que los efectos sean debidos al azar. De este modo, si P es menor de 0,05 el efecto no es significativo. En la Tabla 8.3 se recoge el análisis de varianza para el brillo de los laminados vinílicos.

Tabla 8.3 Análisis de varianza para el brillo de los LV.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	g.l*	F	P
Cp	66,125	66,125	1	4,37	0,284
T	36,125	36,125	1	2,39	0,366
Tp	300,125	300,125	1	19,84	0,141
CpT	6,125	6,125	1	0,4	0,639
Cptp	21,125	21,125	1	1,4	0,447
Ttp	4,125	4,125	1	0,21	0,728
Error	15,125		1		
Tota	447,875		7		

A continuación se muestra el modelo obtenido para el brillo mediante el ajuste de los resultados experimentales por regresión múltiple a una función cuadrática (Ecuación [8.1]).

Dicho modelo relaciona el brillo con los efectos de cada término y sus interacciones. Asimismo, se presentan los valores del coeficiente de correlación (R^2) y el error estándar de la estimación. El coeficiente de correlación denota que el modelo obtenido explica el 96,62 % de la variación del brillo del laminado vinílico, mientras que el error estándar representa la desviación del residuo.

$$\text{Brillo} = 7 - 1,14C_p + 0,925t_p + 0,0088C_p \cdot T - 0,00542C_p \cdot t_p - 0,00208T \cdot t_p \quad \text{Ec. (8.1)}$$

$$R^2 = 96,62 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 4,88909$$

Como se indicó en la sección 7.2, cuanto más próximo estén los puntos representados a la curva mejor será el ajuste del modelo, es decir, $R^2 = 1$ (error cero). Una vez determinado el modelo para las variables estudiadas se puede obtener las correspondientes superficies de respuesta. La proyección en dos dimensiones de la superficie de respuesta se denomina mapa de contorno.

En la Figura 8.1 se presentan los mapas de contorno obtenido para el brillo de los laminados vinílicos, para los tiempos de plastificación evaluados a 120 y 180 segundos.

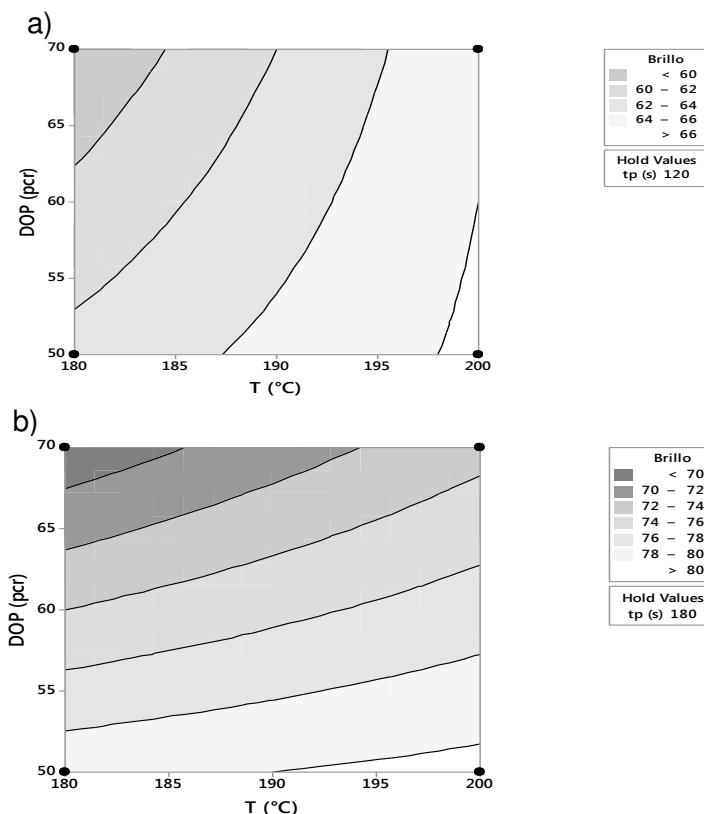


Figura 8.1 Mapas de contorno para el brillo de los LV (UB). a) $t_p = 120$ s. b) $t_p = 180$ s.

En la Figura 8.1 (a) se observa que a una concentración de 50 pcr al aumentar la temperatura de plastificación (tiempo 120 s) el brillo aumenta de 62 UB a zonas mayores de 66 UB. Asimismo, a una concentración de 70 pcr, al aumentar la temperatura de plastificación, el brillo aumenta de 60 UB a 66 UB. Sin embargo, a una misma temperatura de 180°C, al aumentar la concentración del plastificante el brillo disminuye ligeramente de 64 UB a zonas menores 60 UB. Los mismos efectos descritos anteriormente se observaron a una temperatura de 200°C y un tiempo de 180 segundos.

Al comparar las gráficas de las figuras 8.1 (a) y (b) para una concentración de 50 pcr, al aumentar el tiempo de plastificación (temperatura 180°C) el brillo aumenta de 64 UB a 78 UB. Asimismo, a una misma temperatura de 200°C, el brillo aumenta de 66 UB a 80 UB, a medida que aumenta el tiempo. Ambos efectos descritos anteriormente se evidencian también a una concentración de 70 pcr de plastificante.

Por lo tanto, de los resultados obtenidos se deduce; a una mayor temperatura y tiempo de plastificación el brillo aumenta, lo cual se ve fundamentado por la mayor reflexión de la luz en los laminados vinílicos que han logrado una plastificación completa. Ambos factores optimizan el valor de la respuesta de brillo. Sin embargo, la influencia de la concentración del plastificante no es muy clara, teniendo a si valores no muy diferenciados.

8.1.2 Dureza.

En la Tabla 8.4 se presentan los efectos principales de los factores estudiados, es decir, la concentración del plastificante (Cp), temperatura (T) y tiempo de plastificación (tp) y los efectos de sus interacciones sobre la dureza de los LV.

Los valores de la Tabla 8.4 se obtienen a partir de un tratamiento estadístico de los datos de dureza de la Tabla 8.1 mediante un análisis de varianza detallada en la sección 7.2 empleando el programa Minitab 17.

Tabla 8.4 Efectos de los factores principales sobre la dureza de los LV.

Efecto	Valor	±	Error
C	-5,875		0,375
T	0,875		0,375
tp	0,875		0,375
CT	-0,125		0,375
Ctp	-0,125		0,375
Ttp	-0,125		0,375
Media	74,6235		0,375

Se realizó un análisis de varianza para la dureza de los laminados vinílicos. Se determinó que el efecto de la concentración del plastificante (Cp) es la variable únicamente significativa debido a que el valor de P es menor que 0,05. En la Tabla 8.5 se recogen los análisis de varianza obtenidos para la dureza de los laminados vinílicos.

Tabla 8.5 Análisis de varianza para la dureza de los LV.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	g.l*	F	P
C	276,125	276,125	1	245,44	0,041
T	6,125	6,125	1	5,44	0,258
Tp	6,125	6,125	1	5,44	0,258
CT	0,125	0,125	1	0,11	0,795
Ctp	0,125	0,125	1	0,11	0,795
Ttp	0,125	0,125	1	0,11	0,795
Error	1,125		1		
Tota	289,875		7		

A continuación, se presenta el modelo de ajuste a una función cuadrática que describe el efecto de cada término y sus interacciones, ecuación (8.2). Asimismo, se presenta el coeficiente de correlación (R^2), el error estándar de la estimación para dicho parámetro.

$$D = 82,7 - 0,288C_p + 0,1T - 0,025t_p - 0,00125C_p * T - 0,00042C_p * t_p + 0,00042T * t_p \quad \text{Ec. (8.2)}$$

$$R^2 = 99,61 \%$$

Error estándar de la estimación = 1,06066

En la Figura 8.2 se presentan los mapas de contorno obtenido para la dureza de los laminados vinílicos, para los tiempos de plastificación evaluados a 120 s y 180 s.

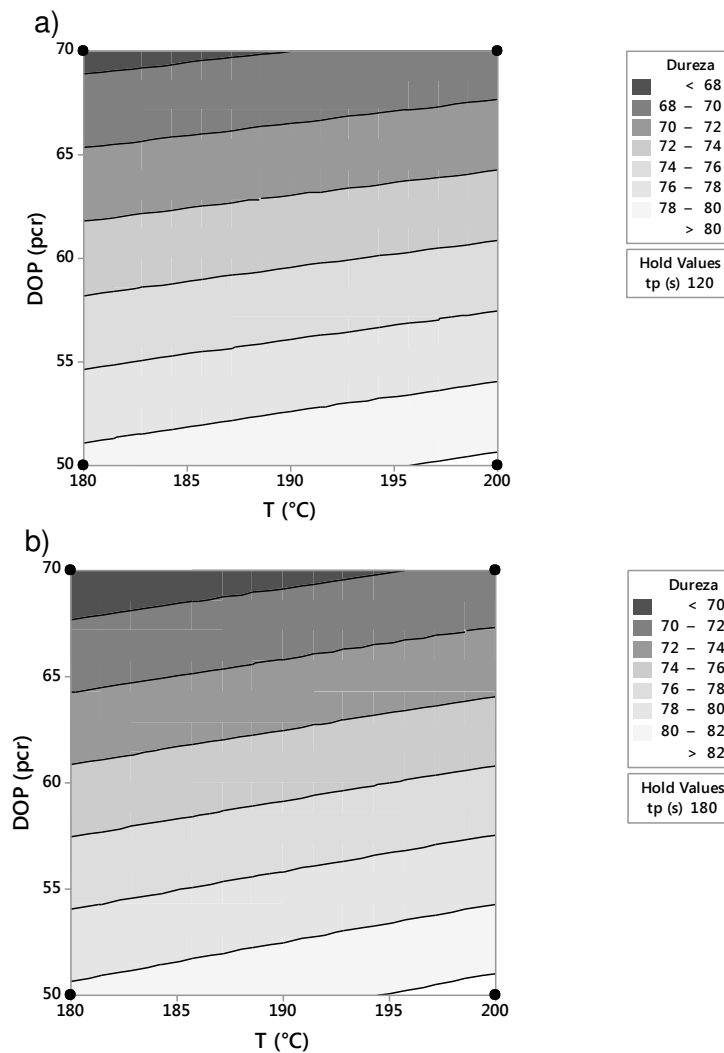


Figura 8.2 Mapas de contorno para el dureza de los LV (°). a) tp= 120 s. b) tp= 180 s.

Los mapas de contorno de la Figura 8.2 (a) y (b), muestran una tendencia similar con respecto al tiempo de plastificación. Asimismo, ambos mapas presentan una tendencia lineal en relación a la temperatura de plastificación, lo que habría de suponerse que no hay interacción entre estas variables y ya no son significativas. Lo anterior se fundamenta en los valores p menores de 0,05 del diseño utilizado.

A una misma temperatura 180°C (tiempo constante) la dureza disminuye notoriamente a medida que aumenta la concentración del plastificante. A un mismo tiempo de 120 segundos (temperatura constante) la dureza disminuye constantemente a medida que aumenta la concentración del plastificante.

De los resultados obtenidos, la concentración del plastificante influye de manera óptima en la respuesta de la dureza. Lo cual se fundamenta teniendo un material más blando y flexible al aumentar la concentración del plastificante.

8.2 MT2: LAMINADOS VINÍLICOS CON RCUERO (LVR).

8.2.1 Estudio de las variables del proceso de formulación.

En la Tabla 8.6 se presentan los resultados obtenidos de cada una de las respuestas estudiadas para los LVR según la MT2.

Tabla 8.6 Propiedades mecánicas de los LVR.

Experimento	R (MPa)	A (%)	E (MPa)
1	8,62	152,1	5,67
2	11,68	221,2	5,28
3	9,41	206,8	4,55
4	8,63	175,3	4,92
5	8,63	206,8	5,26
6	4,36	34,3	12,72
7	8,90	138,7	6,42
8	6,65	89,4	7,44
9	6,14	221	7,61

8.2.2 Propiedades mecánicas.

Se estudiaron las propiedades mecánicas de los LVR para determinar la mejora obtenida al incorporarla RCuero. En la Tabla 8.7 se presentan los efectos principales de la concentración (Cc) y tamaño del refuerzo (d), así como los efectos de sus interacciones sobre las propiedades mecánicas de tensión de rotura, R (MPa), alargamiento a la rotura, A (%) y módulo de elasticidad, E (MPa) de los laminados vinílicos reforzados.

Los valores de la Tabla 8.7 se obtienen a partir de un tratamiento estadístico de los datos de la Tabla 8.6 mediante un análisis de varianza detallada en la sección 7.2 empleando el programa Minitab 17

Tabla 8.7 Efectos de los factores principales, de sus interacciones y sus errores sobre las propiedades mecánicas de los LVR.

Efecto	Valor \pm Error		
	Tensión	Alargamiento	Modulo
Cc	-1,792 \pm 0,478	-54,99 \pm 6,19	2,197 \pm 0,304
D	-1,295 \pm 0,356	-40,30 \pm 4,61	1,155 \pm 0,226
Cc ²	0,073 \pm 0,802	-24,10 \pm 10,40	1,806 \pm 0,509
d ²	8,93 \pm 4,310	-62,00 \pm 42,90	-8,35 \pm 2,100
Cc*d	-0,425 \pm 0,478	-17,87 \pm 6,19	0,304 \pm 0,304
Media	-0,610 \pm 4,080	228,4 \pm 39,90	14,88 \pm 1,960

Se aplicó un análisis de varianza con un nivel de confianza del 95 % con el fin de determinar los efectos significativos de las propiedades mecánicas. En la Tabla 8.8 se reportan los datos estadísticos obtenidos.

Tabla 8.8 Análisis de varianza para las propiedades mecánicas de los LVR.

	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	g.l*	F	P
Tensión (R)	Cc	14,280	14,280	1	14,05	0,031
	d	8,999	8,999	1	14,20	0,036
	Cc ²	1,423	1,423	1	0,01	0,933
	d ²	7,383	7,383	1	7,27	0,074
	Cc*d	0,801	0,801	1	0,79	0,440
	Error	4,048		1		
	Total	35,935		6		
Alargamiento (A)	Cc	13439,6	13439,6	1	78,96	0,003
	d	16037,1	16037,1	1	76,33	0,003
	Cc ²	1617,3	1617,3	1	5,38	0,103
	d ²	355,4	355,4	1	2,09	0,244
	Cc*d	1418,5	1418,5	1	8,33	0,063
	Error	510,6		1		
	Total	33378,5		6		
Elasticidad (E)	Cc	21,462	21,462	1	52,34	0,005
	d	8,380	8,380	1	26,03	0,015
	Cc ²	2,030	2,030	1	12,56	0,038
	d ²	6,447	6,447	1	15,72	0,029
	Cc*d	11,067	11,067	1	26,99	0,014
	Error	1,230		1		
	Total	50,616		6		

Las ecuaciones (8.3), (8.4) y (8.5) representan, los modelos ajustados que describe la variación de la tensión de rotura, R (MPa); alargamiento a la rotura, A (%) y módulo de elasticidad, E (MPa) en función de la concentración de las fibras de Rcuero de los LVR.

$$R = 44,6 - 0,152 Cc - 0,284d - 0,000419Cc*d \quad \text{Ec. (8.3)}$$

$$R^2 = 91,52 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1,0080$$

$$A = -1 + 8,40 Cc + 1,86d \quad \text{Ec. (8.4)}$$

$$R^2 = 98,47\%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 14,0466$$

$$E = -18,85 - 0,954Cc + 0,2501d + 0,0321Cc*Cc - 0,000458d*d + 0,001559Cc*d \quad \text{Ec.(8.5)}$$

$R^2=97,57\%$

Error estándar de la estimación =0.6404

En la Figura 8.3 se muestran los mapas de contorno de las propiedades mecánicas de la LVR, obtenidos a partir de los modelos descritos por las ecuaciones (8.3), (8.4) y (8.5).

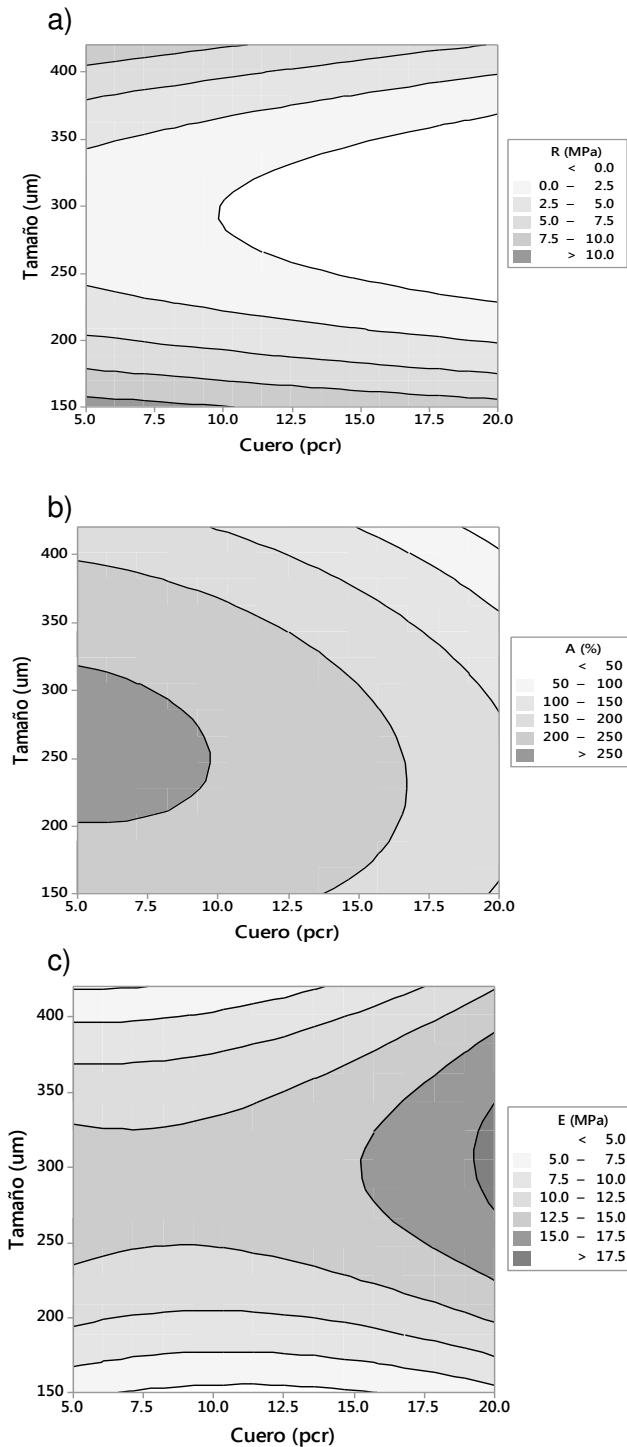


Figura 8.3 Mapas de contorno para a) tensión a la rotura (R), b) % alargamiento (A) y c) módulo de elasticidad (E).

Los intervalos de valores de R, % A y E de los laminados vinílicos reforzados son de 4,36 - 11,68 MPa, 34,3 - 221,2% y 4,55 - 12,72 MPa respectivamente.

En la Figura 8.3 (a), se evidencia para un tamaño de 150 μm de RCuero, al aumentar la concentración del plastificante, los valores de R y %A disminuyeron constantemente. Sin embargo, el valor de E aumento constantemente, pero a partir de 7,5 pcr hay una disminución hacia una zona de menor valor de E (< 5) y luego aumenta hacia una zona de 5 - 7,5 de valor de E. Este efecto es similar para tamaños de RCuero de 280 μm y 420 μm .

Las cargas homogéneamente distribuidas, actúan como concentradores de tensión favoreciendo la fractura temprana de los materiales, este efecto se evidencio para concentraciones mayores a 12,5 pcr. El aumento del valor de E tiende a crecer a medida que aumenta la concentración del refuerzo. Este crecimiento proporcional a la cantidad de RCuero es debido a la menor cantidad de plastisol en la mezcla, lo que provoca un aumento de la rigidez. Por este motivo el alargamiento a la rotura es menor al aumentar le cantidad de refuerzo.

A una concentración de RCuero de 5 pcr y un tamaño de 200 μm , el valor de R disminuyo y a partir de 300 μm se obtiene un notorio aumento. Los valores del % A y el E aumentan notoriamente y a partir de 280 μm ambos disminuyeron. Este efecto es similar para las concentraciones de 12,5 pcr y 20 pcr ver Figura 8.3 (b) y (c).

El fenómeno de concentración de tensiones se ve acentuado a medida que aumenta el refuerzo. Por lo tanto, a tamaños mayores de 280 μm , se favorece la fractura temprana de los laminados. Por este motivo los valores del % A y el E disminuyeron al aumentar el tamaño de RCuero.

De los resultados anteriores se deduce que las mejores propiedades mecánicas se obtendrán para las formulaciones de LVR con concentraciones menores de 12,5 pcr y tamaños menores a 280 μm .

8.2.3 Aportación de los refuerzos a las propiedades mecánicas de los laminados.

Una vez estudiada la formulación de los LV y LVR se evaluaron las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas de los laminados reforzados respecto al de referencia, sin refuerzo. En la Figura 8.4 se muestran las propiedades mecánicas de los LV y LVR con un 12,5 pcr de RCuero a un tamaño de 180 μm , material que presentaban las mejores propiedades mecánicas.



Figura 8.4 Propiedades mecánicas de los LV y LVR óptimos.

Los valores óptimos de tensión de rotura, porcentaje de alargamiento y del módulo de elasticidad de los LVR son de 6,14 MPa, 221 % y 7,61 MPa, respectivamente, mientras que los valores para los LV sin reforzar fueron de 4,72 MPa, 256,10% y 6,40 MPa respectivamente. Los valores presentan una ligera variación, por ejemplo el valor de tensión a la rotura aumenta, el porcentaje de alargamiento disminuye y aumenta el módulo de elasticidad. Este efecto se atribuye al refuerzo de RCuero que provoca el aumento de la rigidez del material.

La disminución del consumo de la resina de PVC en la formulación de los plastisoles además de suponer un menor coste, implicaría una disminución en el impacto medioambiental generado por los residuos de cuero [16,18]

8.3 MT3: SÍNTESIS *EX-SITU* DE NPsCu.

En la síntesis de NPsCu vía poliol-microondas, se observa claramente un fenómeno particular: un cambio en la coloración de la solución del azul profundo del acetato de cobre a un rojo oscuro, como se observa en la Figura 8.5.

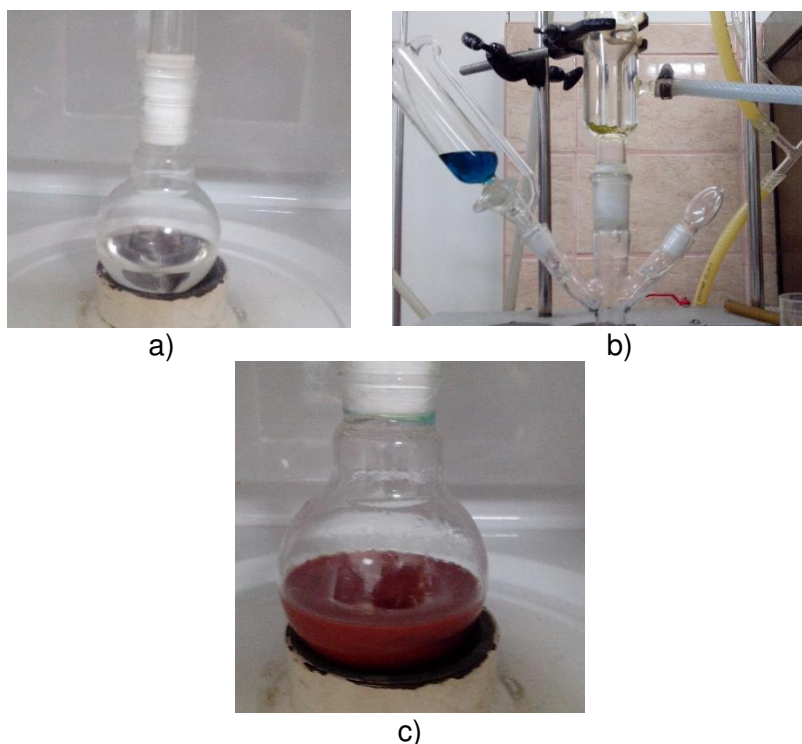


Figura 8.5 Síntesis de NPsCu (poliol-microonda). a) Solución de AA y PVP en EG. b) Solución de CuAc_2 en EG. c) NPsCu sintetizadas.

8.3.1 Resonancia de plasmón de cobre.

Según diversas publicaciones [82-90], el color característico de las NPsCu es rojo oscuro característico del cobre metálico, aunque el color es una propiedad cualitativa, se puede cuantificar por medio de un test de absorbancia como es UV-Vis. Los resultados se comparan con los reportados en estas publicaciones.

Como se observa en la Figura 8.6 los resultados expuestos corresponden a diluciones menores a las utilizadas como refuerzo en los LV o recubrimientos debido a las limitaciones del equipo.

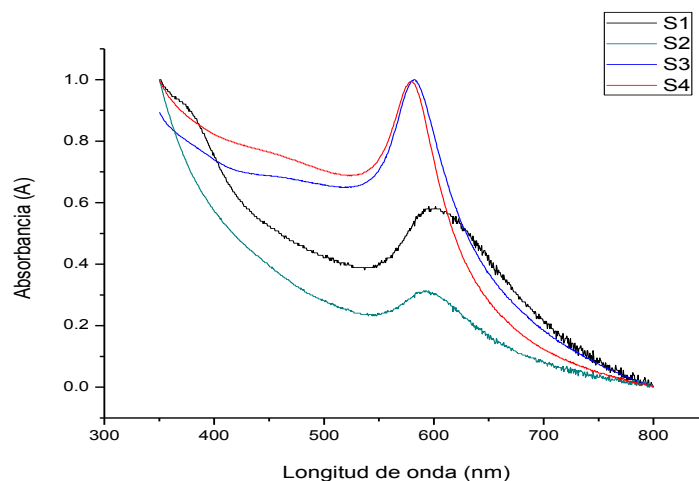


Figura 8.6 Espectro UV-Vis de NPsCu en EG.

En la Tabla 8.9 se detallan las condiciones experimentales empleadas para la síntesis de NPsCu. Para tal estudio se sintetizaron cuatro muestras, identificadas como soluciones de síntesis NPsCu (S).

Tabla 8.9 Condiciones experimentales para la síntesis de las NPsCu (poliol-microondas).

Condiciones	Muestras			
	S1	S2	S3	S4
AA [mM]	0,013	0,016	0,028	0,045
PVP [mM]	2,216	4,79	0,502	1,102
CuAc ₂ [mM]	1,98	4,4	5,51	5,73
t(min) adds CuAc ₂	3	6	3	3
$\bar{\lambda}$ AA/CuAc ₂	2,5	5	5	8
%P Ciclo	50	50	20	20
λ max (nm)	595,5	590,5	581,5	579

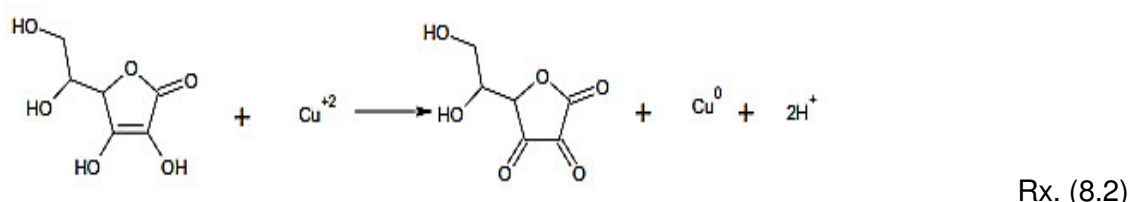
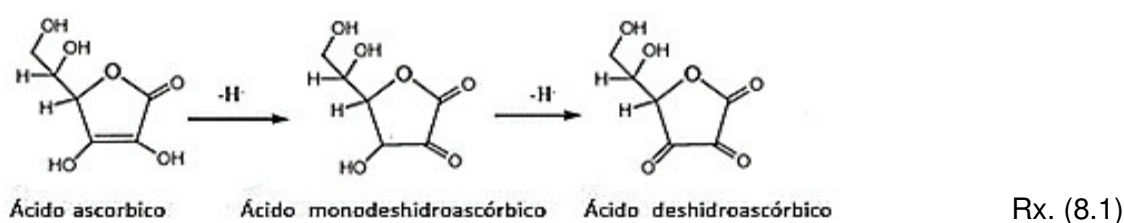
Para comprender la naturaleza de formación de las NPsCu y así poder alterar la síntesis en caso que se necesite cambiar alguna propiedad de ellas, se decide experimentar con 3 variables: %P ciclo de irradiación, $\bar{\lambda}$ AA/CuAc₂ y tiempo de adición del CuAc₂.

En relación a la variable “%P ciclo de irradiación”, la solución inicial contiene AA y PVP disuelto en EG, al ser irradiada a una potencia de 50% y 20%, el AA al ser expuesto a una mayor potencia reacciona con el medio disminuye su poder reductor, la reacción de formación de las NPsCu no es favorable. Este efecto se observa en los espectros de S1 y S2 (irradiados a una potencia de 50%) más anchos y una menor absorbancia. Mientras

que para los espectros de S3 y S4 (irradiados a una potencia de 20%) el máximo se hace más angosto. Teniendo así una menor polidispersión de tamaño de las nanopartículas.

Al evaluar la variable “tiempo de adición del CuAc₂”, para las muestras S1 y S2, el tiempo preferible es de tres minutos, a un tiempo mayor; hay una exposición más prolongada de la radiación del microondas hacia el agente reductor reduciendo el poder reductor del AA.

Particularmente el AA cumple un rol importante en la formación de las nanopartículas de cobre; como agente reductor del CuAc₂, el exceso del mismo, es fundamental para reducir la oxidación de las NPsCu. La propiedad antioxidante del AA proviene de su capacidad para capturar radicales libres por medio de la donación de electrones (Reacciones 8.1 y 8.2).



Finalmente al evaluar la influencia de TAA/CuAc₂, los espectros de las muestras S3 y S4 presentan los plasmones de NPsCu más agudas a diferencia de los espectros de las muestras S1 y S2, este hecho indica que las NPsCu tienen un menor tamaño y menor polidispersión del tamaño de partícula.

Asimismo, se puede determinar que la relación molar óptima del agente reductor en relación al precursor debe ser de 5,0. Es decir, cuando la relación molar es 2,5 el máximo del plasmón se vuelve menos agudo como en el espectro de la muestra S1. Sin embargo, al aumentar la relación molar hasta 8, el máximo del plasmón se mantiene igual para una concentración molar de 5,0 (efecto no mejora). Estos resultados obtenidos están de acuerdo con los resultados de publicaciones en relación a este método [20-24].

8.4 MT4: SÍNTESIS DE NPsCu.

Las soluciones de CuAc_2 , AA y PVP con el plastificante (DOP), ver Figura 8.7, se obtuvieron mediante molienda mecánica usando un agitador giroscópico durante dos horas de agitación con perlas de óxido de zirconio. Esta etapa inicial es necesaria, debido a la naturaleza química de cada componente, todos son poco soluble en soluciones ligeramente polares como el plastificante utilizado en la formulación de los plastisoles. Sin embargo, la solubilidad aumenta al reducir el tamaño de los reactivos y al aumentar la temperatura de la solución. Ambos fenómenos se logran al someter los reactivos a elevadas fuerzas de impacto que permiten llevar a cabo la disminución del tamaño del precursor, el agente reductor y el surfactante.



Figura 8.7 A la derecha solución de CuAc_2 (M1) y a la izquierda solución de AA y PVP, ambos disueltos en el plastificante mediante MH.

Siguiendo con el procedimiento descrito para la MT4 en la sección anterior, durante la formación de las NPsCu y NPsCu₂O, se evidencia también un fenómeno particular: un cambio en la coloración de la solución del azul profundo del CuAc_2 a un rojo oscuro.

En la Figura 8.8 se ilustra la formación de las nanopartículas en relación a la reducción del CuAc_2 ; (a) mezcla inicial a tiempo cero; (b) mezcla después de dos horas; (c) mezcla de cuatro; (d) mezcla de seis horas y en (e) mezcla después de doce horas de MH.

MT4 se fundamenta en la reducción química del CuAc_2 por medio de un agente reductor moderado como el AA y un surfactante como el PVP. Este tipo de reacciones son muy conocidas y estudiadas en solventes polares como el etilenglicol, alcoholes y hasta en agua. Sin embargo, en la presente investigación se propone la utilización de un plastificante ligeramente polar (DOP), por ser parte de las formulaciones clásicas de los plastisoles.

Por tal motivo, fue conveniente la implementación de la molienda mecánica, debido a que los reactivos involucrados sufren una deformación plástica que favorece la formación de las nanopartículas al reducción el tamaño de los reactivos de partida y al aumentar la temperatura (aproximadamente entre 50-60°C) , en tal sentido los granos crecen muy lentamente.

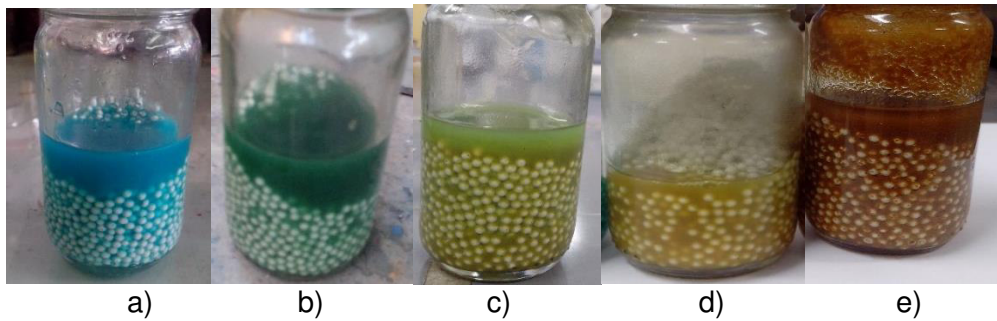


Figura 8.8 Esquema de reducción del CuAc_2 mediante MH.

En la Figura 8.9 (a) se ilustra un laminado de plastisol sin refuerzo, en (b) reforzado con el precursor acetato de cobre y en (c) reforzado con nanopartículas de cobre sintetizadas *in-situ*.

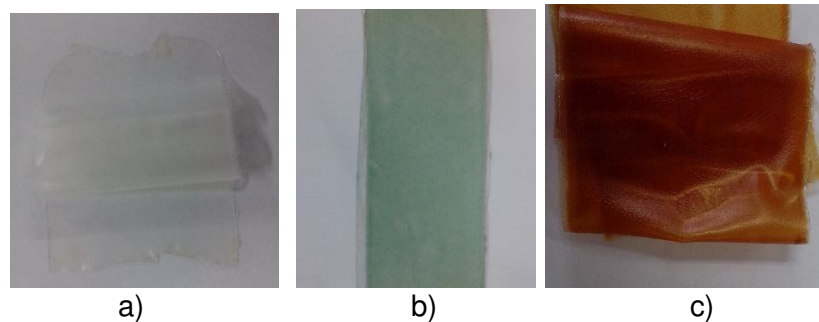


Figura 8.9 LV: a) sin refuerzo. b) reforzado con CuAc_2 . c) reforzado con NPsCu (MT4).

8.4.1 Estabilidad térmica.

En la Tabla 8.10 se presentan los datos térmicos de la degradación de los sistemas estudiados, los cuales fueron extraídos de los correspondientes termogramas. La temperatura inicial de degradación para el sistema estudiado, estuvo alrededor de los 225°C y la final cercana a los 300°C. En este intervalo de temperatura se pierde entre un 70% y 63% para las tres muestras de plastisol estudiados.

Tabla 8.10 Datos térmicos de la degradación de los plastisoles.

Temperatura (°C)	Masa Residual (%)		
	PL1	PL2	PL3
50,00	100,00	99,98	100,00
180,00	98,62	98,42	98,33
225,00	94,25	93,36	93,29
264,47	65,68	71,24	68,63
300,00	32,15	37,20	29,64
315,88	28,62	29,76	29,20
394,96	24,21	24,17	25,05
450,00	16,07	16,87	19,83
525,28	12,50	14,39	16,78
600,00	10,85	11,20	13,46

La muestra PL1 corresponde al plastisol con AA (2,0% w/W) y la muestra PL2 corresponde al plastisol con PVP (4,3 % w/W). Sus respectivos curvas termogravimétricas se grafican en la Figura 8.10, donde se aprecia la descomposición térmica de ambas mezclas en dos etapas.

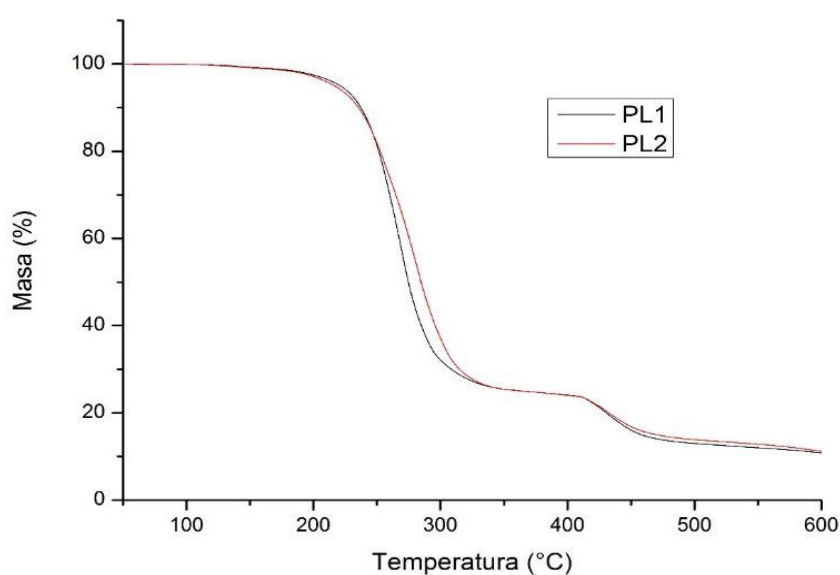


Figura 8.10 Termogramas de los PL1: PVC-AA y PL2: PVC-PVP.

La primera etapa inicia con la descomposición del ácido ascórbico y la polivinilpirrolidona, alrededor de 180°C seguido por la descomposición térmica del PVC a 220°C aproximadamente con una descomposición máxima alrededor de los 300°C, correspondiente de forma mayoritaria al proceso de pérdida del HCl con formación simultánea de bloques de dobles enlaces conjugados. Esta idea se fundamenta en los resultados obtenidos por Montaudo y Paglisi (1991) [53] con espectroscopia de masas donde muestran que durante la primera etapa de descomposición del PVC, tienen lugar diferentes procesos paralelos. La descomposición del PVC comienza con la evolución del HCl, y tan pronto como aparecen las secuencias polienicas se forma una pequeña proporción de compuestos aromáticos no sustituidos, de los que el benceno es el mayoritario [53].

La segunda etapa representada en la Figura 8.10 corresponde al proceso de degradación de las cadenas carbonosas con bloques de dobles enlaces conjugados formadas en la primera etapa, con una descomposición máxima a 450°C. Cuantitativamente este salto es claramente menor que el anterior. Sin embargo, se ha encontrado que se forma una cantidad de especies mucho mayor, destacando algunos hidrocarburos aromáticos o alifáticos. La evolución de los aromáticos coincide con un segundo máximo para la aparición de HCl. Otros autores [53], han observado también la evolución de moléculas de HCl de distintas procedencias (cloros estables o cloros lábiles).

Por otro lado; la pérdida del porcentaje de masa en esta etapa también se puede atribuir a la descomposición del AA, ya que su temperatura de fusión y descomposición es alrededor de 190°C [74].

La Figura 8.11 muestra el termogramas para el plastisol con CuAc₂ (0,6 % w/W), AA (2,0%) y PVP (4,3% w/W). La descomposición térmica de esta mezcla se da en dos etapas al igual en los termogramas de PL1 y PL2 analizados anteriormente.

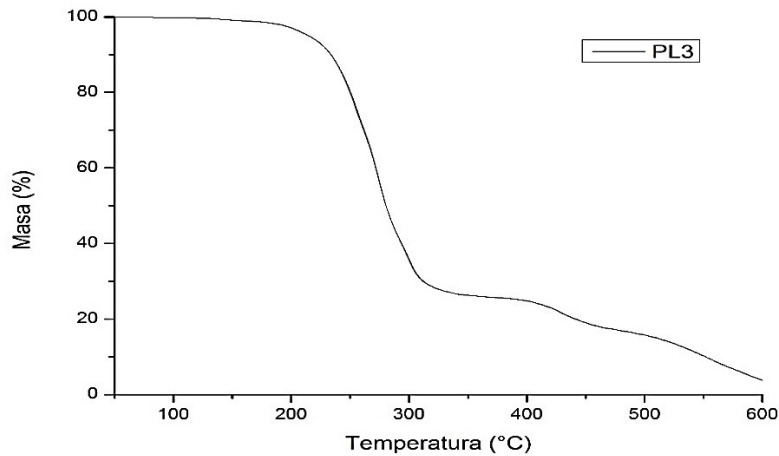


Figura 8.11 Termograma del PL3: PVC-CuAc₂/AA/PVP.

En los tres termogramas se observaron pequeñas pérdidas de masa alrededor de los 100°C y 180°C atribuidos a pérdidas de humedad. Sin embargo, en el termograma de la muestra PL3 se observa una disminución en el porcentaje de pérdida de masa entre 225°C y 300°C, atribuido a la presencia del acetato de cobre, en este rango de temperatura se pierden los ligandos acetatos. Estos resultados coinciden con los publicados por SeGuel y col. (2010) [95].

Los datos obtenidos de los termogramas sirven para definir la temperatura de plastificación de los LV reforzados con cobre. Por lo tanto, las condiciones de plastificación en la estufa a 180°C con un tiempo de plastificación de 150 segundos.

8.4.2 Resonancia electrónica y de plasmón de cobre.

El seguimiento de la reducción de cobre mediante MH se realizó usando la técnica de espectrometría UV-Vis de soluciones diluidas en cada etapa. Al principio, la solución precursora era de color azul profundo, característica típica del CuAc_2 en solución, con una banda de absorción de menor intensidad a 710 nm (M1 de la Figura 8.12), correspondiente a las transiciones d-d del Cu^{+2} . Después de cuatro horas de MH apareció una banda a 450 nm (M2 de la Figura 8.12), correspondiente a la formación del estado intermedio amarillo, Cu_2O [89].

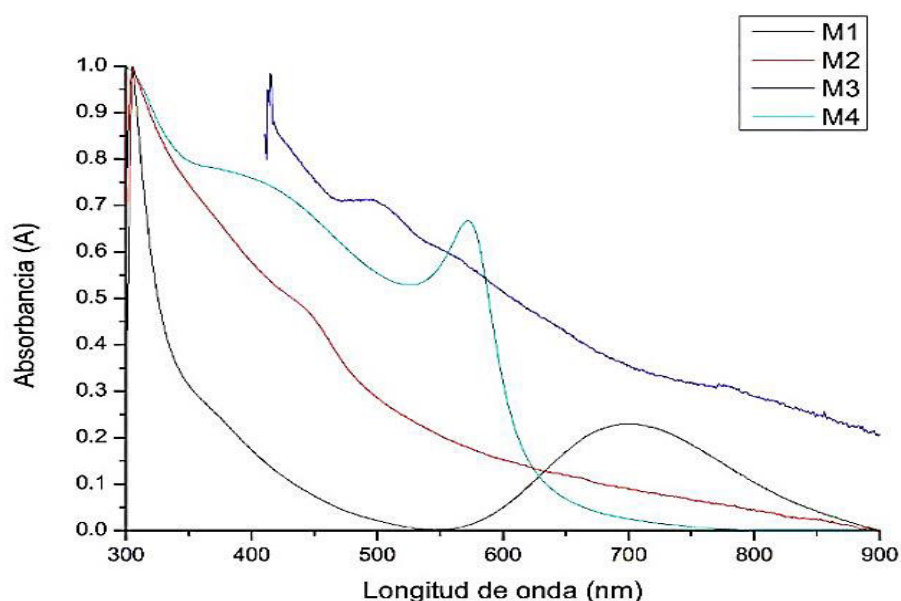
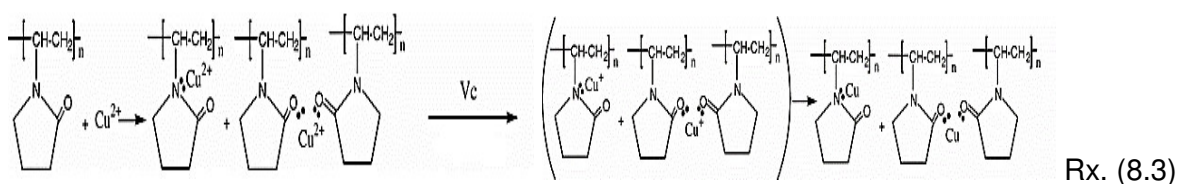


Figura 8.12 Espectro UV-Vis de diferentes etapas de la reacción para M1 (2h), M2 (4h), M3 (6h) y M4 (12h).

Por último, después de seis horas más de MH, la dispersión obtenida se diluyó en el plastificante y se obtuvo el espectro (M3 de la Figura 8.12), donde se evidencia una banda a 510 nm posiblemente a las partículas de Cu_2O aglomeradas [89]. Sin embargo, en el espectro de la suspensión de color rojo (M4 de la Figura 8.12), apareció una banda con mayor intensidad a 570 nm. La banda de resonancia de plasmón de superficie para las nanopartículas de cobre se encuentra alrededor de 560-600 nm [89, 71]. Cuando las partículas son esféricas, la resonancia de plasmón de superficie se ven afectados por la distribución del tamaño. Por lo tanto, se encuentra que la banda observada a 573 nm se atribuye a las nanopartículas de cobre.

En la sección anterior se estudió la influencia del agente reductor en la síntesis de las NPsCu. Asimismo, el surfactante PVP cumple un rol importante en la estabilización de las nanopartículas. Las micelas formadas permiten que las nanopartículas se aniden en su interior, protegiéndola de los agentes oxidantes presentes en la solución. El cambio en la coloración de la solución (y, por ende, la reducción de cobre) no sucede sin su presencia, indicando su posible participación en la reducción del Cu^{+2} .

El PVP tiene la estructura de un esqueleto de polivinilo con grupos polares de oxígeno y nitrógeno, que tienen pares de electrones libres para donar y formar una interacción coordinada con los iones de cobre, creando así el compuesto de PVP- Cu^{+2} en solución. Este hecho indica que el complejo PVP- Cu^{+2} se reduce a PVP- Cu^{+1} , y luego el Cu^{+1} forma Cu_2O , color amarillo característico y luego a rojo después de una mayor reducción del Cu^{+1} a Cu^0 . La reducción se logra después de doce horas de molienda húmeda (reacción 8.3).



8.4.3 Líneas de emisión del cobre.

En la Figura 8.13 se identifica los elementos presentes en cada uno de los LV preparados tanto por la MT1, MT4 y LA MT5 (sin la incorporación de RCuero). Asimismo, existe una relación directa en la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones con la concentración de cada elemento.

Las energías del fotón (eV) para las líneas de emisión del cobre son; $K\alpha_1$ 8,038 KeV, y $K\beta_1$ 8,884 KeV. En el cinc, se identificó la línea $K\alpha_1$ 8,510 KeV y para el cloro, se tuvo la línea $K\alpha_1$ 2,661 KeV.

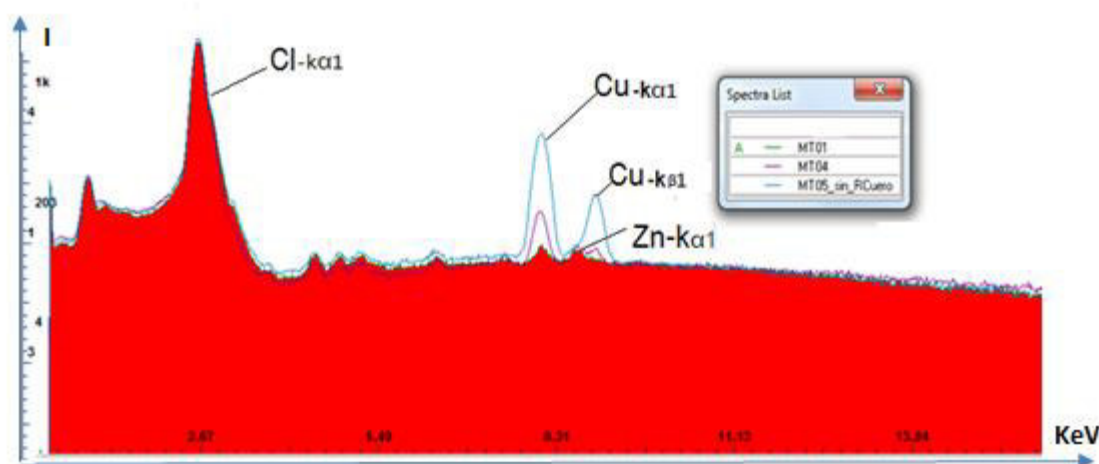


Figura 8.13 Espectros EDXRF de los laminados vinílicos obtenidos: MT1, MT4 (Cu *in-situ*) y MT5 (Cu *dispersión US*).

La MT01 hace referencia a un LV sin refuerzo, en el espectro EDXFR la línea del cloro está a una máxima intensidad en comparación a los demás elementos presentes. Se identifica la línea del cinc correspondiente al estabilizante adicionado y también la línea del cobre a una mínima intensidad. Este cobre presente se atribuye propia del PVC.

En el espectro EDXFR del LV obtenido por la MT5, sin la incorporación de RCuero la concentración de cobre formulado fue de 1,0%. Sin embargo, según los resultados obtenidos por el Método de determinación de metales por absorción atómica (AAS), realizado al LV la concentración real fue de 0,75%. Este hecho se puede deber a que no

se realizó una buena dispersión y aplicación del plastisol al momento de obtener la lámina, por lo que la concentración disminuye.

Finalmente, se corrobora la impregnación del cobre en el PVC, sintetizado in-situ mediante la MT4. Al comparar el espectro EDFRX del LV obtenido por la MT4 con la MT5, la concentración de cobre es menor del 0,75% y al relacionar las áreas de la línea $K\alpha_1$ del cobre de ambos espectros, se estima que la concentración es de 0,25% de cobre.

8.4.4 Composición de la fase de cobre.

En la Figura 8.14 se muestran los patrones de DRX para MT1, MT4 y MT5. El patrón de difracción de la muestra obtenida por la MT01 presenta un pico ancho entre $2\theta = 15^\circ\text{C}$ y 30°C , correspondiente a la matriz amorfa del PVC, con un porcentaje de cristalinidad máxima del 12% [53].

En el difractograma de la muestra preparada por la MT4, se observan los picos a $2\theta = 44,13^\circ\text{C}$ y $50,28^\circ\text{C}$ que corresponden a las reflexiones de Bragg de (111) y (200) de cobre de caras cúbicas centradas. [ICDD2007. pdf.04-0836]

Por último, el difractograma de la muestra obtenida por la MT5 con cobre al 1,0% formulado y la adición de AA y PVP a la misma concentración en peso, se evidencia los ángulos característicos del cobre de caras cúbicas centradas. Sin embargo, las reflexiones aparecen con una mayor intensidad en comparación al patrón de difracción de MT4. Este hecho se debe al carácter antioxidante del AA y una mayor estabilidad obtenida por el PVP. Ambos actúan a favor de la estabilidad del Cu metálico, retardando su oxidación.

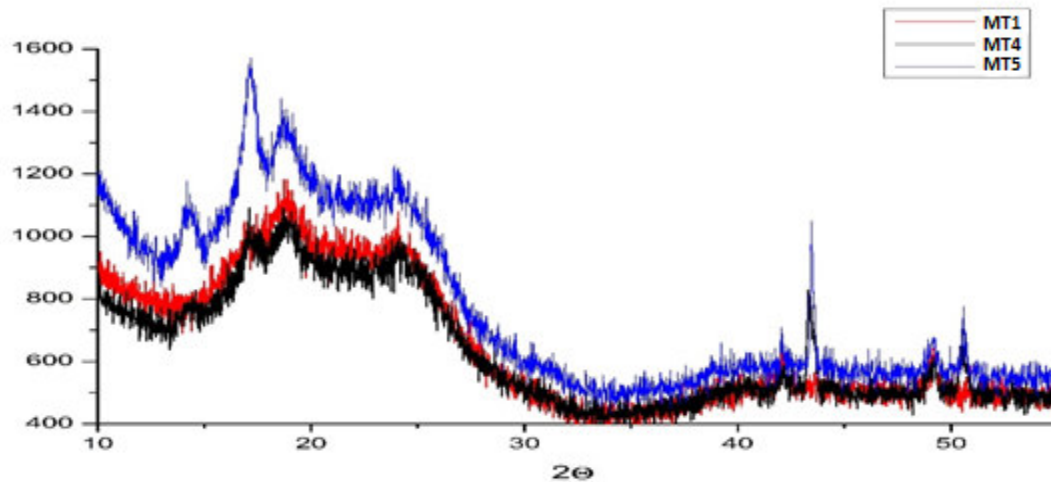


Figura 8.14 Espectros de DRX de los laminados vinílicos obtenidos: MT1, MT4 (Cu *in-situ*) y MT5 (Cu *dispersión US*).

8.5 MT5: DISPERSIÓN DE RCUERO Y COBRE.

8.5.1 Estudio de la actividad antimicrobiana

Se analizaron los LV con cobre particulado (63 μm) y RCuero (12,5 pcr y 180 μm), correspondientes a la Tabla 8.11, evaluados por duplicado. Se registró la concentración inicial microbiana (442000 UFC/ml) y la concentración final (510000 UFC/ ml) observándose que bajo las mismas condiciones y sin presencia de los materiales, la población microbiana se incrementó en un 13,34% al final del experimento.

Los recuentos obtenidos de los materiales nominados como blancos (PVCBL02.1, PVCBL02.2 y PVCBL02.3) presentaron, a 1 hora de cultivo con 0,5 g una concentración de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) mayor con respecto al frasco control en 19,9%, 31,2% y 47,1% respectivamente, esto es contrastable con el hecho de que, en cultivo líquido, las bacterias prefieren un estilo de vida sésil (adherente) al planctónico (en suspensión) y las superficies de los compósitos termoplásticos son de naturaleza rugosa, favoreciendo la colonización, adherencia e incremento poblacional de las bacterias, por lo que la concentración microbiana en los blancos es mayor que en los controles [91].

Respecto a los materiales PVCRCu01, PVCRCu02 y PVCRCu03 sintetizados con Rcuero y cobre (63 μm) al 0,5; 1,0 y 3,0 pcr, se evidenció una reducción para los tres

laminados vinílicos, con respecto a la concentración final alcanzada en los controles como se demuestra en la Tabla 8.11 y Figura 8.15.

Los datos obtenidos de cada concentración microbiana se trabajaron con logaritmos para el análisis estadístico de la prueba de hipótesis de *t-Students*, que no encontró diferencias significativas ($p=0,107$) entre los valores de los laminados vinílicos reforzados con el recuento inicial. Por lo tanto, se observa que los materiales evaluados presentan propiedades bacteriostáticas durante el tiempo evaluado.

Tabla 8.11 Recuento microbiano para las cepas de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) obtenido de los LV con RCuero y Cu.

Código	Dilución				UFC/ml	Log (UFC/ml)
	-4	-5	-6	-7		
PVCBL02.1	58	6	<1	<1	580000	5,763
PVCBL02.2	53	4	<1	<1	530000	5,724
PVCBL02.3	65	7	<1	<1	650000	5,813
PVCRCu01	43	4	<1	<1	430000	5,633
PVCRCu02	43	4	<1	<1	430000	5,633
PVCRCu03	41	4	<1	<1	410000	5,613
X0	>300	221	27	2	442000	5,645
Xf	51	5	<1	<1	510000	5,708

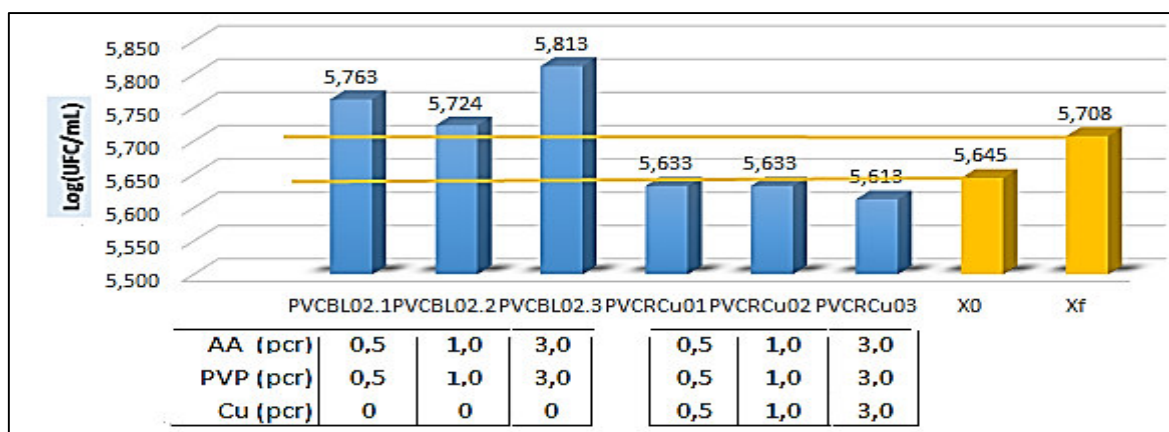


Figura 8.15 Comparación de la concentración microbiana para las cepas de la *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) en los LV con RCuero y Cu respecto a las X0 y Xf del control.

Diversos aditivos y componentes fueron variados para estudiar su estabilidad y actividad antimicrobiana por la prueba modificada de ASTM E2149. El blanco de los laminados vinílicos codificado con FILM1 conformado por PVC G-68, DOP, LX-410, SOL. N°2, disperplast genero actividad bacteriostática a 1 hora de cultivo, ver Tabla 8.12.

Resultados similares se apreciaron en el FILM2 al FILM9 y los laminados con cobre en diversos estados de oxidación como FILM11, FILM12 y FILM13. Estos aditivos químicos agregados a la formulación del blanco, producen cambios en sus propiedades antibacterianas, como el cobre (63 µm), ácido ascórbico (AA), polivinilpirrolidona (PVP) y el tratamiento mecánico por sonicación.

Los FILM2, FILM5, FILM6, FILM8 con 1,6% de cobre y el FILM4 con 1,0 pcr de cobre particulado presento inhibición de crecimiento bacteriano a 1 hora de cultivo frente al FILM9 con 0,8% de cobre.

Los FILM11, FILM12 y FILM13, y el control positivo (1 100 000 UFC/mL) a 1 hora de cultivo se aprecia una inhibición del crecimiento bacteriano, pero a las 2 horas se evidencia crecimiento microbiano pero inferior al control, esto indica una actividad bacteriostática por la recuperación de la velocidad de crecimiento poblacional a las 2 horas.

Tabla 8.12 Recuento microbiano para las cepas de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) obtenido de los LV con Cu.

Muestra	Dilución				UFC/ml	log(UFC/ml)
	-3	-4	-5	-6		
FILM1	>300	30	3	<1	300000	5.477
FILM2	>300	29	3	<1	290000	5.462
FILM3	>300	25	3	<1	250000	5.398
FILM4	>300	29	1	<1	290000	5.462
FILM5	>300	28	3	<1	280000	5.447
FILM6	>300	42	4	<1	420000	5.623
FILM7	>300	28	4	<1	280000	5.447
FILM8	>300	45	4	<1	450000	5.653
FILM9	>300	37	5	<1	370000	5.568
FILM10	>300	32	4	<1	320000	5.505
FILM11	>300	50	4	<1	500000	5.699
FILM12	>300	52	4	<1	520000	5.716
X0		>300	116	11	232000	5.435
Xf	289	29	3	<1	289000	5.491

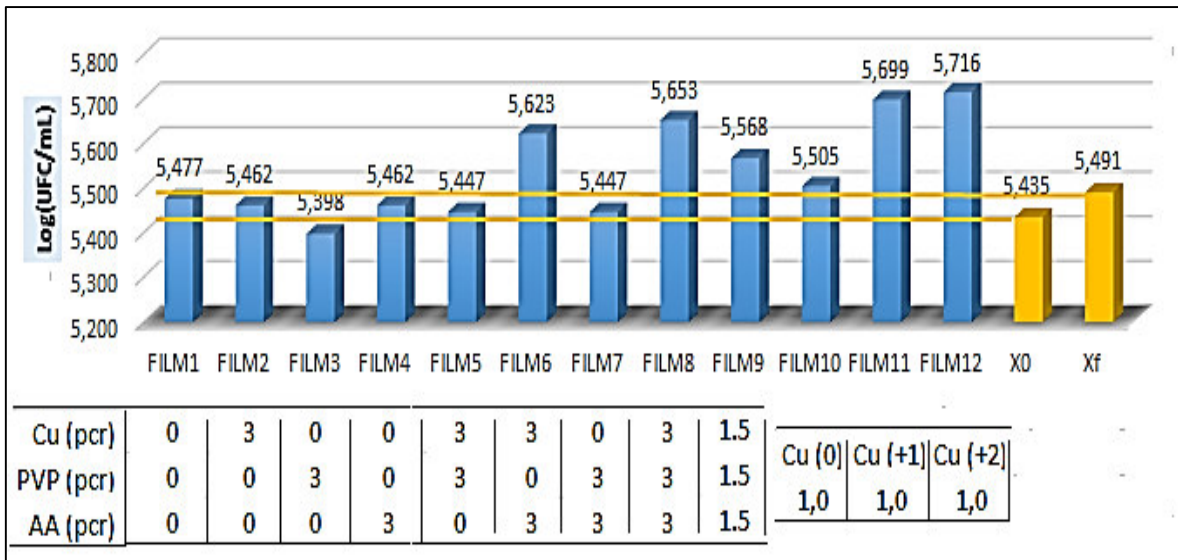


Figura 8.16 Comparación de la concentración microbiana para las cepas de *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) en los LV con respecto a las X0 y Xf del control.

El laminado vinílico de codificación FILM11 preparado con cobre metálico presentó mayor actividad antibacteriana a 1 hora de ser evaluado con pesos promedios de 0,5 g en relación al FILM12 y FILM13. El FILM13 no presentó actividad antibacteriana. Las muestras al ser evaluadas a las dos horas también evidenciaron crecimiento bacteriano similar con el control positivo, observándose actividad bacteriostática de los laminados de cobre (Figura 8.16). Recientes estudios sugieren que la oxidación de la superficie de láminas de cobre dona electrones para los componentes de la pared celular de las bacterias tales como lípidos y proteínas resultando en una rápida reducción de la integridad celular [92].

Otro mecanismo sugiere que el cobre se une a proteínas internas de la bacteria y genera mutación del ADN [93] y experimentación in vitro demostró que el Cu^0 puede unirse al ADN. Sin embargo, Thomas y colaboradores indican que in vivo los iones de Cu^{+2} fueron secuestrados por glutatión que es producido por la bacteria *Escherichia coli* (ATCC*25922TM) para prevenir el daño oxidativo para el ADN a través de reacciones Fenton [94].

9 CONCLUSIONES

- Se desarrollaron y caracterizaron 52 laminados vinílicos reforzados con nanopartículas de cobre y fibras de Rcuero.
- Se determinaron las condiciones óptimas de plastificación para la MT1 de obtención de LV; a 70 pcr del DOP, 200°C y 120 segundos. Donde los resultados fueron; 67 UB de brillo y 69° de dureza.
- Se caracterizó el comportamiento mecánico de los LVRCuero obtenidos por la MT2. Donde a 12,5 pcr y 180 μm , los valores de R, %A y del E fueron; 4,14 MPa, 221%, 7,61 MPa respectivamente, representando así las mejores propiedades mecánicas.
- Se evaluaron dos metodologías de síntesis (MT3 *ex –situ*, MT4 *in-situ*) en función del tamaño y morfología de las partículas de cobre. En ambas metodologías se corrobora la presencia de cobre mediante la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de cobre. La fase de cobre (0) se identifica en los espectros de FRX y DRX.
- El LV reforzado con 12,5 pcr de RCuero y 3,0 pcr Cu, obtenido por la MT5, presenta mayor actividad antimicrobiana contra las cepas de la Escherichia coli (ATCC*25922TM).

10 RECOMENDACIONES

- En todos los procedimientos realizados para la obtención de los plastisoles se recomienda tener un protocolo de desecho de residuos de los plastisoles y evitar contaminación en el lugar de trabajo.
- Es muy importante que se siga investigando el aprovechamiento de los residuos de cuero, con el fin de disminuir la contaminación generada por este residuo. Se deberían caracterizar otras matrices cargadas con esta fibra.
- Se recomienda hacer el estudio antimicrobiano con otras cepas en los laminados vinílicos reforzados con cobre y RCuero.

11 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dimiter S. (1981). *“Reconstituted leather and method of manufacture”*. US4287252.
- [2] Henke E. (1998). *“Reconstituted leather and method of manufacturing same”*. EU4497871.
- [3] Da Fonte J. (1998). *“Property organization International Bureau”*. EU5958554.
- [4] Etayo G. (2008). *“Collagen powder and collagen-based thermoplastic composition for preparing conformed articles”*. MX2008011427a.
- [5] Guerrini G.; Savadori A.; Cutolo D. y Occhiello E. (1993). *“Procedimiento para la preparación de cuerpos moldeados de polímeros termoplásticos reforzados con fibras largas”*. ES2080577.
- [6] Guenoun H. (1996). *“Material compuesto estratificado que comprende una piel, un cuero natural o uno de sus sub-productos y uno o varios productos elásticos adyacentes”*. E2142347.
- [7] Puentelago A. (2013). *“Zapato compostable”*. ES2396082.
- [8] MajlufAduy D. (2007). *“Diseño de un plan de negocios de una empresa que fabrica y comercializa cuero sintético”* Tesis, Universidad de Chile, Chile.
- [9] Bledzki A. y Sperber V. (2007). *“Comportamientos recientes y aplicaciones de polímeros rellenos de fibra natural”*. VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica.
- [10] Castro A. (2007). *“Caracterización ab initio de un recubrimiento colágeno-polímero-electrolito pigmentado y evaluación sensorial a 3, 6, 12 y 15 meses de almacenamiento”*. Rev. Iberoamérica de Polímeros, Vol. 8 (1), pp. 38-53.
- [11] Schneider A.; Flores H.; Gunst E. y Rodi E. (2008). *“Aglomerados de virutas de cuero reciclado: propiedades térmicas y mecánicas”*. Rev. AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales, Vol. 1 (4), ISSN 0718-378X.
- [12] Córdoba A. y Medina J. (2009). *“Optimización de formulaciones de PVC Flexible: sistema plastificante DOP-ESBO”*. Rev. Iberoamericana de Polímeros, Vol. 9 (3), pp. 143-165.

- [13] Santamaría C. (2009). *“Desarrollo y caracterización de composites basados en matrices poliméricas de PVC plastificado con cargas celulósicas para la obtención de materiales que emulen la madera”* Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [14] Ufana R. y at. (2010). *“Modificación de formulaciones existentes del PVC plastificado para el sector industrial”*. Journal of Biomass and Bioenergy, Vol. 34, pp. 396-401.
- [15] Sierra M.; Noriega M.; Cardona E. y Vallejo P. (2010). *“Efecto de plastificantes y aditivos de origen natural en las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas del PVC”*. Conferencia Andina PVC y sustentabilidad, Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho (ICIPC).
- [16] Gómez D. (2011). *“Estudio de las condiciones de operación en el mezclado de una dispersión co- polimérica de vinil acetato y éster acrílico con residuos de cuero”*. Tesis, Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- [17] Moreno J.; Jordan M.; Yaulema F. y Díaz Y. (2011). *“Obtención de colágeno por hidrólisis alcalina-enzimática del residuo de cuero “Wet Blue” a partir del proceso de curtición”*. Rev. Científica, técnica e informativa ESPOCH, Vol. 8, pp. 27-31.
- [18] Arias A. (2013). *“Estudio de materiales compuestos de cuero recuperado aglomerado con resina polimérica”*. Tesis, Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú.
- [19] Chunwei W. y Zeng T. (2005). *“Simple One-Step Synthesis of Uniform Disperse Copper Nanoparticles”*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 879, pp. 86 -91.
- [20] Park B. y col. (2007). *“Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method”*. J. Coloide interfaz, Vol. 311 (2), pp. 417-424.
- [21] Zhang H. y col. (2009). *“Facile Fabrication of Ultrafine Copper Nanoparticles in Organic Solvent”*. Nanoscale Res. Lett, Vol. (4), pp. 705-708.
- [22] Volker E.; Benaskar F; Jefferson DA; Johnson BF and Wheatley AE. (2010). *“Nanoparticulate copper--routes towards oxidative stability”*. J. Trans. Dalton. Vol. 39 (28), pp. 6496- 6502.
- [23] Huajuan and col. (2011). *“Synthesis and characterization of micrometer Cu/PVP architectures”*. J. Materials Research Bulletin, Vol. 46 (8), pp. 1151-1155.

- [24] Gurav P.; Srinu S.; and Ansari C. (2014) "*Stable Colloidal copper nanoparticles for a nanofluid: Production and application*". J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 441, pp. 589-597.
- [25] Xianping X. and col. (2006). "*Synthesis copper nanoparticles in a matrix of low density polyethylene (Cu/ LDPE)*". J. Materials Chemistry and Physics, Vol. 95, pp. 122-129.
- [26] Bruna and col. (2012). "*Development of MtCu₂₊/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging*". J. Applied Clay Science, Vol. 58, pp. 79-87.
- [27] Konghu T. and col. (2012). "*In situ synthesis of coppernanoparticles/polystyrene composite*". J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 397, pp. 12-15.
- [28] Pinochet I. (2012). "*Optimización de la dispersión de nanopartículas de cobre en un matriz de polipropileno*". Tesis, Universidad de Chile, Chile.
- [29] Oliverio S. and col. (2008). "*Preparation and characterization of a magneto-polymeric nanocomposite: Fe₃O₄ nanoparticles in a grafted, cross-linked and plasticized poly(vinyl chloride) matrix*". J. Magnetic Materials, Vol. 320, pp. 81-84.
- [30] Elashmawi I. and col. (2010). "*Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites*" J. Physica, Vol. 405, pp. 4163-4169.
- [31] Gómez J. (2013). "*Propiedades térmicas y mecánicas del nanocompuesto de poli(cloruro de vinilo)/CaSO₄*". Tesis, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- [32] Becerra A.; Rodríguez S.; Carrasco C.; Díaz J.; Riffo C. and Mondaca M. (2013). "*Preparation of poly(vinyl chloride)/copper nanocomposite films with reduced bacterial adhesion*". J. High Performance Polymers, Vol. 25, pp. 51-60.
- [33] Kurt and col. (2013). "*Preparation and Characterization of Flexible Polyvinylchloride-Copper Composite Films.*" J. Polymers & Polymer Composites, Vol. 21 (3), pp. 139.
- [34] Smith W. y Hashemi J. (2006). "*Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*". 4^{ta} ed.; Mc Graw Hill: México.

- [35] Shackelford J. y Guemes A. (1998). *“Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros”*. 7^{ma} ed.; Prentice Hall: España.
- [36] Mazumdar S. (2002). *“Composites manufacturing: Materials, product and process engineering”*. 1^{ra} ed.; CRC Pres: Estados Unidos.
- [37] Chung D. (2010). *“Composite Materials, Science and Applications”*. 2^{da} ed. Springer: Estados Unidos.
- [38] “Science Photo Lybrary”. (2014). Disponible en: [“http://www.sciencephoto.com/image/10002/530wm/A8500256-Reinforced_plastic,SEM-SPL.jpg”](http://www.sciencephoto.com/image/10002/530wm/A8500256-Reinforced_plastic,SEM-SPL.jpg)
- [39] Callister W. (2007). *“Materials Science and Engineering and Introduction”*. 7^{ma} ed. John Wiley & Sons: Estados Unidos.
- [40] Miravete A.; Larrodé E.; Castejón L. y Clemente, R. (2000). *“Materiales Compuestos”*. Zaragoza.
- [41] Askeland D. y Phule P. (2004). *“Ciencia e ingeniería de los materiales”*. 4^{ta} ed, Cengage Learning.
- [42] Bledzki A. and Faruk O. (2004). *“Creep and impact properties of wood fibre–polypropylene composites: influence of temperature and moisture content”*. J. Composites Science and Technology, Vol. 64 (5), pp. 693-700.
- [43] Guerrero V.; Davila L.; Galeas S. y Ponton P. (2011). *“Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales”*. 1^{era} ed, Imprefepp.
- [44] López M. (1997). *“Morfología y propiedades de termoplásticos reforzados con fibras orgánicas cortas. Efecto de la modificación de la interfase”*. Tesis, Universidad Complutense de Madrid, España.
- [45] McGrath J. (1992). *“Encyclopedia of Physical Science and Technology”*, Vol. 13, Academic Press, Inc.
- [46] Sabu T. and Gennady T. (2007). *“Polymer nanocomposites research advances”*, Nova Science Publishers, ISBN 978-1-60456-063-4.

- [47] Matuana L. M.; Woodhams R.; Balatinecz T and Park C. (1998). *"Influence of interfacial interactions on the properties of PVC cellulosic fiber composites."* J. Polymer Composites, Vol. 19 (4), pp. 446-455.
- [48] Cui Y.; Lee S.; Noruziaan B.; Cheung M. and Tao J. (2002). *"Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials."* 5th Asian-Australian Conference on Composite Materials. (ACCM-5, Hong Kong, PEOPLES R CHINA).
- [49] Rials T. and Simonsen J. (2000). *"Investigating interphase development in woodpolymer composites by inverse gas chromatography"*. J. Composite Interfaces, Vol. 7 (2), pp. 81-92.
- [50] Huil D. and Clyne T. (1996). *"An Introduction to Composite Materials"*. ed. Ilustrada. Cambridge Solid Science series, Cambridge University Press.
- [51] Ullmann F. (2002). *"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*. 6th edition, Advisory Board, Weinheim.
- [52] <https://airdplastico.wordpress.com/2011/03/17/plasticos-serie-tecnica-el-pvc/>
- [53] Beltrán M. (1995). *"Los procesos de gelificación y descomposición de los plastisoles de PVC por FTIR y TG. Análisis de la influencia del tipo de resina, plastificante, composición y otras variables"*. Tesis, Universidad de Alicante, España.
- [54] Téllez M. (2009). *"Síntesis de micro/nanoestructuras de óxido de cobre I y II en dispersión coloidal"*. Tesis, Instituto Politécnico Nacional de México, México.
- [55] Rivera R. *"Norma ISO 14000, Instrumento de Gestión Ambiental para el siglo XXI: Aplicación práctica en una empresa de curtiembre"*, Capítulo 4, Cueronet.
- [56] Vekez T. (2005). *"Eliminación del proceso de lijado de pieles curtidas mediante la aplicación de agentes imprimantes reactivos"*. Tesis, Universidad Alicante, España.
- [57] Raimond B. y Carraher C. (1995). *"Introducción a la Química de los Polímeros"*. Editorial Reverté, SA. Barcelona.
- [58] García S. (2006). *"Migración de plastificantes de PVC"*. Tesis, Universidad de Alicante, España.

- [59] Cioffi N. at. (2005). "*Copper nanoparticles / polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties*". *J. Chem. Mater*, Vol. 17 (21), pp. 5255-5262.
- [60] Borkow G. and Gabbay J. (2005). "*Copper as a biocidal tool*". *J. Current medicinal chemistry*, Vol. 12 (18), pp. 2163-2175.
- [61] Innova Chile CORFO. (2010). "*Cobre Antimicrobiano: científicamente comprobado*"
- [62] Rozenberg B. y Renne R. (2008). "*Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites*". *Progress in Polymer Science*, Vol. 33, pp. 40-112.
- [63] PRO COBRE. (2014). "*Cobre bactericida*". Disponible en: <http://www.procobre.org/es/biblioteca/?did=21>.
- [64] Muñoz A. and García F. (2012). "*Polymeric materials with antimicrobial activity*". *J. Progress in Polymer Science*, Vol. 37 (2), pp. 281-339.
- [65] Wang S. (2011). "*Preparación in-situ de materiales compuestos de polipropileno con partículas de cobre para aplicaciones biocidas*". Tesis, Universidad de Chile, Chile.
- [66] Ciardelli F. and at. (2008). "*Review: Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials*". *J. Polymer International*, Vol. 57, pp. 805-836.
- [67] <https://www.byk.com/es/instrumentos/productos/appearance-measurement/gloss-meters.html>
- [68] ASTM D 638-03: "*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*".
- [69] Balart R. (2004). "*Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros*". Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [70] Llorente M.; Horta A. (1991). "*Técnicas de Caracterización de Polímeros*". Tesis, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Brasil.
- [71] Varela R. (2014). "*Síntesis mediante Sol-Gel de películas delgadas de sílice con nanopartículas de cobre*". Tesis, Universidad de Chile, Chile.
- [72] Beckhoff B.; Kanngießner B.; Langhoff N.; Wedell R. and Wolff H. (2006). "*Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*". Springer ISBN 3-540-28603-9.
- [73] Reyes M. (2001). "*Comportamiento de la matriz polimérica PVC/ABS con el sistema nanoparticulado Zr_2/SiO_2* ". Tesis, Instituto Politécnico Nacional de Altamira, México.

- [74] Reda. (2011). *"Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil"*. J. Cienc. Tecnol. Aliment., Vol. 31 (2), pp. 363-369.
- [75] Fages E. (2009). *"Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil"*. Tesis, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [76] Montgomery D. (1991). *"Diseño y Análisis de Experimentos"*. Grupo Editorial Iberoamérica, México D. F.
- [77] Peña D. (2002). *"Regresión y Diseño de Experimentos"*. Alianza Editorial, Madrid.
- [78] Box G.; Hunter W. y Hunter S. (2008). *"Estadística para Investigadores: Diseño, Innovación y Descubrimiento"*, editorial Reverté, Barcelona.
- [79] Bursali N.; Ertunc S. and Akay B. (2006). *"Process improvement approach to the saponification reaction by using statistical experimental design"*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Vol. 45 (11), pp. 980-989.
- [80] Vilar J. (2006). *"Modelos Estadísticos Aplicados"*. Tesis, Universidad de Coruña, España.
- [81] A. Guzmán, J. Arroyo, L. Verde, J. Rengifo (2015). *"Synthesis and characterization of copper nanoparticles/polyvinyl chloride (CuNPs/PVC) nanocomposites"*. Procedia Materials Science, Vol. 9 pp, 298 – 304.
- [82] Kitchens C. and Roberts C. (2004). *"Copper nanoparticle synthesis in compressed liquid and supercritical fluid reverse micelle system"*. Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. (43), pp. 443-447.
- [83] Matsubara M. and col. (2009). *"Kinetics of Deposition of Cu Thin Films in Supercritical Carbon Dioxide Solutions from an F-Free Copper (II) β -Diketone Complex"*. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 156, pp. 443-447.
- [84] Kubotaa S. and col. (2014). *"Continuous supercritical hydrothermal synthesis of dispersible zero-valent copper nanoparticles for ink applications in printed electronics"*. Journal of Supercritical Fluids, Vol. 86, pp. 33-40.

- [85] Kobayashi Y. and col. (2012). *“Metal–metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution”*. International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 33, pp. 50-55.
- [86] Wei Yu and col. (2009). *“Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents”*. Nanoscale Research Letters, Vol. 4, pp. 465-470.
- [87] Kantam L. and col. (2007). *“Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-Cu(OAc)₂: An efficient and reusable catalyst for sulfimidation”*. J. Applied Catalysis, Vol. 333, pp. 136-142.
- [88] Yu W. and col. (2009). *“Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents”*. Nanoscale Research Letters, Vol. 4, pp. 465.
- [89] Blossi M. and col. (2011). *“Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles”*. Journal of Nanoparticle Research, Vol. 13, pp. 127.
- [90] Nikkam N. and col. (2014). *“Experimental investigation on thermo-physical properties of copper/diethylene glycol nanofluids fabricated via microwave-assisted route”*. J. Applied Thermal Engineering, Vol. 65, pp. 158.
- [91] Madigan, M.; Martinko, J. and Parker J. (2004). *“Brock Biology of Microorganisms”*. 11^{en} edition, Pearson – Prentice Hall, España.
- [92] Santo E.; Quaranta D. and Grass G. (2012). *“Antimicrobial metallic copper surfaces kill Staphylococcus haemolyticus via membrane damage”*. J. Microbiology open, Vol. 1, pp. 46-52.
- [93] Harwood and Gordon. (1994). *“Regulation of extracellular copper-binding proteins in copper-resistant and copper-sensitive mutants of Vibrio alginolyticus”*. Appl Environ Microbiol, Vol. 60, pp. 1749-1753.
- [94] Thomas S; Rooks P; Rudin F; Atkinson S; Goddard P and Bransgrove R. (2014). *“The Bactericidal Effect of Dendritic Copper Microparticles, Contained in an Alginate Matrix, on Escherichia coli”*. J. PLoS ONE, Vol. 9 (5), pp. e96225.
- [95] SeGuel G.; Riivas B. and Paredes C. (2010). *“Study of the interactions between copper (II) acetate monohydrate and orotic acid and orotate ligands”*. J. Chil. Chem. Soc., Vol. 55 (3), pp. 355-358.

12 ANEXOS

ANEXO 1:

NOTICE: This standard has either been superseded and replaced by a new version or withdrawn. Contact ASTM International (www.astm.org) for the latest information.



Designation: E2149 – 01

Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions¹

This standard is issued under the fixed designation E2149; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method is designed to evaluate the resistance of non-leaching antimicrobial treated specimens to the growth of microbes under dynamic contact conditions. This dynamic shake flask test was developed for routine quality control and screening tests in order to overcome difficulties in using classical antimicrobial test methods to evaluate substrate-bound antimicrobials. These difficulties include ensuring contact of inoculum to treated surface (as in AATCC 100), flexibility of retrieval at different contact times, use of inappropriately applied static conditions (as in AATCC 147), sensitivity, and reproducibility. This test also allows for the versatility of testing contamination due to such things as hard water, proteins, blood, serum, various chemicals, and other contaminants or physical/chemical stresses or manipulations of the specimens of interest.

1.2 Surface antimicrobial activity is determined by comparing results from the test sample to simultaneously run controls.

1.3 The presence of a leaching antimicrobial is both pre- and post-determined by the presence of a zone of inhibition.

1.4 This test method should be performed only by those trained in microbiological techniques.

1.5 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee E35 on Pesticides and is the direct responsibility of Subcommittee E35.15 on Antimicrobial Agents.

Current edition approved June 10, 2001. Published August 2001. DOI: 10.1520/E2149-01.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

E1054 Test Methods for Evaluation of Inactivators of Antimicrobial Agents

2.2 Other Documents:

AATCC Test Method 147-1998 Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method. American Association of Textile Chemists and Colorists, RTP, NC

AATCC Test Method 100-1999 Antibacterial Finishes on Fabrics, Evaluation of American Association of Textile Chemists and Colorists, RTP, NC

3. Summary of Test Method

3.1 Immobilized antimicrobial agents, such as surface bonded materials, are not free to diffuse into their environment under normal conditions of use. Test methods such as AATCC 147 that are directly dependent on the ready leachability of the antimicrobial agent from the treated fabric are inappropriate for evaluating immobilized antimicrobial agents. The following test method ensures good contact between the bacteria and the treated fiber, fabric, or other substrate by constant agitation of the test specimen in a bacterial suspension during the test period. The test is suitable for evaluating stressed or modified specimens when accompanied by adequate controls.

NOTE 1—Stresses may include laundry, wear and abrasion, radiation and steam sterilization, UV exposure, solvent manipulation, temperature susceptibility, or similar physical or chemical manipulation.

4. Significance and Use

4.1 The antimicrobial activity of a substrate-bound antimicrobial is dependent upon direct contact of microbes with the active chemical agent. This test determines the antimicrobial activity of treated specimen by shaking samples of surface bound materials in a concentrated bacterial suspension for a one hour contact time or other contact times as specified by the investigator. The suspension is serially diluted both before and after contact and cultured. The number of viable organisms in the suspension is determined and the percent reduction is calculated based on initial counts or on retrievals from appropriate untreated controls.

NOTE 2—This method is intended for those surfaces having a percent reduction activity of 50 % to 100 % for the specified contact time.

5. Apparatus

- 5.1 Sterilizer,
- 5.2 Incubator,
- 5.3 Spectrophotometer,
- 5.4 Shaker, Wrist Action—A Wrist Action Shaker is recommended but other means of agitation such as reciprocal action shakers may be satisfactory for routine testing. Shaker must ensure good agitation. Rotary shakers are unacceptable.
- 5.5 Water Bath,
- 5.6 Vortex Mixer,
- 5.7 Glassware,
- 5.7.1 Contact Flask, 250 ml Erlenmeyer flask, capped, autoclavable.
- 5.7.2 Dilution Vessels,
- 5.7.3 Pipettes,
- 5.8 Agar, bore 8-mm diameter.

6. Reagents

6.1 Buffer Solution—For test specimen which might alter the pH of the system, Sorensen's Phosphate Buffer (pH 6.8) is recommended.³ Other appropriate buffers must be shown not to cause a reduction or increase in bacterial numbers by prior testing at the intended use concentration. For all other samples, the following solution is recommended and is prepared from reagent grade chemicals. For buffer stock solution (0.25M KH₂PO₄): Prepare a fresh solution at least once every 6 months as follows: Weigh 34 ± 0.1 g of potassium dihydrogen phosphate into a 100 ml beaker. Add 500 ml of distilled water. Adjust pH to 7.2 ± 0.1 with a dilute solution of NaOH. Dilute to 1000 ml; transfer to a flask and store at 4°C. For working buffer solution (0.3mM KH₂PO₄): Prepare a fresh solution at least once every 2 months as follows: Transfer 1 ml ± 0.01 ml of stock buffer solution, with a sterile pipette to flask containing 800 ml of distilled water. Cap and sterilize.

6.2 Media:

6.2.1 Nutrient Broth (Difco Laboratories, Detroit, MI or equivalent) or media appropriate of organism selected.

6.2.2 Tryptone Glucose Extract Agar (Difco Laboratories, Detroit, MI or equivalent) or media appropriate for organism selected.

6.3 Wetting Agent Surfactant—Agents must be shown not to cause a reduction or increase in bacterial numbers by prior testing at the intended use concentration.

NOTE 3—Dow Corning, Midland, MI Q2-5211 at 0.01 % final dilution or equivalent can be used.

7. Test Organism

7.1 *Klebsiella pneumoniae*, American Type Culture Collection No. 4352. Other organisms may be used at the discretion of the investigator.

7.1.1 Cultures of the test organism should be maintained according to good microbiological practice and checked for

purity, on a routine basis. Consistent and accurate testing requires maintenance of a pure, uncontaminated test culture. Avoid contamination by use of good sterile technique in plating and transferring. Avoid mutation or reversion by strict adherence to monthly stock transfers. Check culture purity by making streak plates periodically and observing for a single species characteristic type of colonies.

NOTE 4—A glossiness in the broth culture of *Klebsiella pneumoniae* is a sign of reversion and the culture should not be used.

8. Parameters

8.1 Aerobic organisms and/or contact times used must be specified.

8.2 Surface preparation or conditioning must be specified. Prior manipulation of the specimen in order to demonstrate maximum activity in desired time frame must be recorded and compared to identically handled controls.

8.3 The weight, size, and material of construction of specimen must be specified.

8.4 Specimens should be prepared such that they can maximize agitation and are reflective of a recordable ratio of surface area to test titer.

8.5 Wetting agent surfactants must be used with highly hydrophobic specimen.

9. Preparation of Bacterial Inoculum

9.1 Grow a fresh 18 hour shake culture of *Klebsiella pneumoniae* in sterile nutrient broth for each series of samples. If other organisms are specified, they should be prepared in the same manner, unless other media and different calibration techniques are specified.

9.2 Dilute the culture with the sterile buffer solution until the solution has an absorbance of 0.28 ± 0.01 at 475 nm, as measured spectrophotometrically. This has a concentration of 1.5-3.0 × 10⁸ CFU/ml. Dilute appropriately into sterile buffer solution to obtain a final concentration of 1.5-3.0 × 10⁵ CFU/ml. This solution will be the working bacterial dilution.

NOTE 5—For other organisms, adjust final concentration to 1.5-3.0 × 10⁵ CFU/ml by appropriate methods.

10. Test Specimen

10.1 Preparation of Test Specimen:

10.1.1 Fabric and Paper—Samples are selected on weight basis at the discretion of the investigator and weighed to ± 0.1 g.

NOTE 6—Weight, usually between 0.5 and 2.0 g, must ensure strong agitation during contact period. Specimen should be cut into small enough portions to ensure maximum agitation and must be identical in size between treated and untreated controls. Clumping of specimen negatively affects reproducibility.

10.1.2 Powder and Granular Material—Weigh to ± 0.1 g. The material must settle after shaking so that no specimen interferes with the retrieval and counting techniques.

10.1.3 Other Solids (Surface Treatment)—Reduce the solid in size to fit into the flask or use a sterile wide-mouth bottle. Use a specimen that gives 9 sq. in. (58 cm²) of treated surface area. Specimen may also be selected on weight basis at the discretion of the investigator, weigh to ± 0.1 g. Care must be

³ Clinical Chemistry: Principle and Technics, Second Edition 1974, Table A-3e, p 1592.

exercised during shaking not to break the flask or bottle. The untreated specimen of the solid must not absorb the solution. The test specimen may be mounted as a seal for the test container so that only the treated surface is in direct contact with the inoculum.

NOTE 7—Solids anticipated in this part of the method are plastics, glass beads or chips, ceramics, metal chips, or similar hard surfaces.

11. Procedure for Determining Antimicrobial Activity

11.1 Prepare the antimicrobial bonded surface specimen to be tested as in Section 10. One treated piece of each specimen is required. One untreated piece of each specimen of identical composition is required for each series of specimen tested.

11.2 Prepare one sterile 250 ml screw-cap Erlenmeyer flask for each treated and untreated specimen in addition to one "inoculum only" sample. If a series is being run, prepare one flask for each specimen and one for each type of specimen as a control. Add 50 ± 0.1 ml of working dilution of bacterial inoculum prepared in 9.2 to each flask.

11.3 Cap the flasks and place them on a wrist-action shaker. Shake them at maximum speed for 1 min. \pm 5 sec. Each flask is considered to be a "0" contact time. Determine bacterial concentration of solution at the "0" time by performing serial dilutions and standard plate count techniques. No series of test flasks should be large enough to require more than 5 minutes between the first and last serial dilution after contact.

NOTE 8—For extra assurance against effects of solution retained antimicrobial, neutralizer containing dilution buffer can be used. See E1054.

11.4 As soon as the "0" contact time sub-samples have been prepared, place the test and control specimen in their individual flasks. Recap the flasks and place them on the wrist-action shaker. Shake at maximum stroke for 1 hr. \pm 5 min. unless a different contact time is specified. Immediately transfer 1 ± 0.01 ml from each flask to a test tube, serial dilute and plate out in duplicate as was done for the "0" contact time subgroup.

NOTE 9—The investigator may run the actual shake flask portion of the procedure at any desired temperature consistent with the test organism, and/or reflective of the temperatures anticipated for the end-use of the specimen, and good microbiological procedures.

NOTE 10—Residual bacterial retention in/on specimen could be tested using appropriate retrieval techniques such as agar imprint tests or buffer extraction and plate count.

11.5 Allow all the petri dishes from both subsets to incubate for 24 to 48 hrs.

11.6 Count the colonies in petri dish. Record the values, average the duplicate petri dish numbers and convert the average to colony forming units per milliliter (CFU/ml) of buffer solution in the flask. If the duplicate counts of any sample do not agree within 15 %, discard that sample and repeat the test.

NOTE 11—The presence of the original test organism may be confirmed by Gram stains and colony morphology.

11.7 Calculate the percent reduction of the organisms resulting from contact with the specimen using the following formula. Results can be presented in either percent reduction when measuring CFU/ml or as a death rate constant when calculating mean \log_{10} density of bacteria.

$$\text{Reduction, \% (CFU/ml)} = \frac{B-A}{B} \times 100$$

$$\text{Death Rate Constant (mean } \log_{10} \text{ density)} = B - A$$

where:

A = CFU per milliliter (or mean \log_{10} density of bacteria) for the flask containing the treated substrate after the specified contact time, and

B = "0" contact time CFU per milliliter (or mean \log_{10} density of bacteria) for the flask used to determine "A" before the addition of the treated substrate.

11.8 The counts for the flask containing the inoculum only control after specified contact time (C) and counts for the flask containing the untreated control after specified contact time (D) should be within 15 %. If they are not, calculate the percent reduction of organisms from treated sample (A) directly compared to the untreated control (D). Repeat above formula replacing D for B and report accordingly.

where:

C = CFU per milliliter (or mean \log_{10} density of bacteria) for the flask containing the inoculum only control after specified contact time, and

D = CFU per milliliter (or mean \log_{10} density of bacteria) for the flask containing the untreated substrate after the specified contact time.

NOTE 12—If no untreated fabric control is available and the counts for the flask containing the inoculum only control after specified contact time (C) are not within 15 % of original count, the test must be repeated.

11.9 Record and report the value to the nearest half percent or one-tenth mean \log_{10} density of bacteria if a specific death rate constant is desired.

12. Procedure for Determining Presence of Leaching Antimicrobial

12.1 Analysis of specimen (Pre-Test):

12.1.1 Measure presence or absence of zone of inhibition using AATCC 147-1998.

12.2 Analysis of Supernatant (Post-Test):

12.2.1 Inoculate Tryptone Glucose Extract agar plate or agar appropriate for the test organism with confluent lawn of organisms (1×10^5 CFU/ml) and allow to dry.

12.2.2 Bore 8 mm diameter hole in center of inoculated agar plate and remove plug.

12.2.3 Prepare the specimen to be tested as in Section 10. One treated and one untreated piece of each specimen is required.

12.2.4 Prepare two sterile 250 ml flasks containing 50 ml sterile buffer solution.

12.2.5 Place test and control specimen in their individual flasks. Cap the flasks and place them on the wrist-action shaker. Shake for time specified in 11.4.

12.2.6 Add 100 μ l of solution directly from each flask tested to the agar hole and allow to dry. Set each plate for incubation at $37 \pm 2^\circ\text{C}$.

12.2.7 Record and report presence or absence of zone of bacterial inhibition surrounding 8 mm diameter hole. Presence of a zone of inhibition indicates leaching.

ANEXO 2: Síntesis del Acetato de cobre

Armar el sistema de reacción, conectando el reflujo y la línea Schlenk, calcular previamente la cantidad de precursores; la masa del óxido cúprico y el volumen del ácido acético y anhídrido acético. Utilizar una cantidad de moles en exceso de ácido acético respecto a la cantidad de moles del óxido cúprico, la relación entre el ácido acético y anhídrido acético es (1:1).

Colocar los precursores en el balón de reacción, calentar mediante un baño de silicona, mantener una temperatura de 150°C, por un periodo de tiempo mínimo de 8 horas, bajo atmosfera inerte con reflujo y agitación constante.

La filtrar el producto obtenido, utilizando un equipo de filtración tipo Schlenk, que permite la transferencia y separación del complejo anhidro de $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ en condiciones inertes. Lavar con éter etílico para arrastrar al solvente orgánico. Dejar a presión reducida por 1 hora, para extraer al solvente remante dentro del sistema.



Figura a) $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ sintetizado.